

Versuche zur Stabilisierung von Nitriliumphosphan-Ylid-
Metallkomplexen - Synthese und Chemie von funktionalisierten
2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexen

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Nils Hoffmann
aus Hamburg

1. Referent: Prof. Dr. R. Streubel

2. Referent: Prof. Dr. W.-W. du Mont

eingereicht am: 28.11.2003

mündliche Prüfung (Disputation) am: 28.1.2004

Druckjahr: 2004

Veröffentlichung der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

R. Streubel, N. Hoffmann, H.-M. Schiebel, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 957-967.

N. Hoffmann, P. G. Jones, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 1186-1188.

N. Hoffmann, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Chem. Commun.* **2002**, 454-455.

N. Hoffmann, C. Wismach, L. Ernst, H.-M. Schiebel, P. G. Jones, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1815-1821.

R. Streubel, N. Hoffmann, G. von Frantzius, C. Wismach, P. G. Jones, H.-M. Schiebel, J. Grunenberg, H. Vong, P. Chaigne, C. Compain, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Organometallics* **2003**, 22, 5427-5435.

N. Hoffmann, R. Streubel, L. Ricard, N. H. Tran Huy, F. Mathey, eingereicht.

Tagungsbeiträge

N. Hoffmann, U. Schiemann, H.-M. Schiebel, M. Rittner, R. Streubel, „Synthesis of C⁵-Functionalized 2*H*-1,2-azaphosphole Complexes“, *International Conference Heteroatom Chemistry*, **2001**, Lodz, P-2.

N. Hoffmann, U. Schiemann, H.-M. Schiebel, M. Rittner, R. Streubel, „2*H*-1,2-azaphosphole Complexes with N,P- and C,P-Ylide Substituents“, *GDCh Jahrestagung*, **2001**, Würzburg, P-15.

N. Hoffmann, R. Streubel, „Chemie der 2*H*-Azaphosphol-Wolframkomplexe“, *Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, **2001**, Hamburg.

N. Hoffmann, R. Streubel, N. H. Tran Huy, H. Vong, F. Mathey, „Synthesis of 2*H*-1,2-azaphosphole complexes with P- and C-functionalities“, *Anglo German Inorganic Chemistry*, **2002**, München, P-49.

E. Ionescu, N. Hoffmann, R. Streubel, „Synthesis of the first 2,3-Dihydro-1,2,3-azadiphosphete and 1,2,3,4-Azatriphospholene complexes“, *International Conference on Coordination Chemistry*, **2002**, Heidelberg, P-4.042.

„Niemals anfangen aufzuhören,
niemals aufhören anzufangen.“

Ursula Lehr

Danksagung

Herrn Prof. Dr. R. Streubel danke ich für die Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, seine ständige Diskussionsbereitschaft und zahlreichen Anregungen zu dieser Arbeit, sowie das Ermöglichen meines Parisaufenthaltes.

Herrn Prof. Dr. W.-W. du Mont danke ich für die zahlreichen Anregungen in und außerhalb des Seminars.

Herrn Prof. Dr. F. Mathey, H. N. Tran Huy und allen Doktoranden des Ecole Polytechniques danke ich für einen erlebnisreichen Aufenthalt in Paris und die Überlassung etlicher Gramm der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe. Jürgen danke ich für die Hilfe in allen Fragen rund um Paris und eine Menge Spaß während meines Aufenthalts.

Herrn Dr. H.-M. Schiebel danke ich für die zahlreichen massenspektrometrischen Untersuchungen die er in Bremen für mich durchgeführt hat. Auch seine Bereitschaft zur Diskussion und zum Zuhören war sehr hilfreich.

Herrn Prof. Dr. P.G. Jones, Frau Dipl.-Chem. C. Wismach und Herrn A. Weinkauff danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen und die beruhigenden Worte während den Messungen.

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises von Herrn Prof. Dr. W.-W. du Mont für die gemütlichen Tee- und Kaffeerunden. Vielen Dank Cathleen, Christi, Delia, Emma, Frank, Gerry, Iona und Thorsten!

Ein wichtiger Bestandteil zum Gelingen dieser Arbeit war das hervorragende Arbeitsklima in unserem Arbeitskreis. Es hat auch in ergebnislosen Zeiten Spaß gemacht, Forschung zu betreiben. Vielen Dank Christoph, Emanuel, Gerd, Manuela und Maren. Besonders bedanken möchte ich mich bei Udo Schiemann für das gute Anlernen und Beibringen zahlreicher Kniffe.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen der Technischen Universität Braunschweig für ihre Bemühungen, namentlich den Damen G. Kraft und M. Monien (Elementaranalysen), Dr. U. Papke und D. Döring (Massenspektrometrie), I. Rübesamen und P. Holba-Schulz (NMR-Spektroskopie), K. Kadhim (UV/vis und IR Spektroskopie), H. Schaub (IR Spektroskopie), T. Kaschner und R. Gruß (Chemiekalienausgabe), W. Küstermann und H. Schröpfer (glastechnische Werkstatt), B. Heinemann und J. Gebhard (feinmechanische Werkstatt), I. Kurz (Glasgerätelager) und I. Kossebau und U. Badke (Sekretariat).

Mein besonderer Dank geht an meine Freunde, die mir gerade in der Anfangszeit meines Studiums sehr geholfen haben und auch in schlechteren Zeiten immer für mich da waren und sind. Besonders *Ahmet, Gloria, Kai, Nina und Ute!*

Last but not least danke ich meiner *Familie* die mich immer unterstützt hat und auf die ich mich immer verlassen kann.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Wittig-Ylide (Ph_3PCR_2) und Iminophosphirane ($\text{R}_3\text{PNR}'$)	1
1.2 1,3-Dipole: Bildung und Verwendung in der P-Heterocyclensynthese	3
1.3 Elektrophile terminale Phosphandiyl-Metallkomplexe und Nitrilium-phosphan-Ylid-Metallkomplexe	7
1.4 Phosphole und Azaphosphole	15
 2 Aufgabenstellung	 22
 3 Theoretischer Teil	 23
3.1 Darstellung sterisch anspruchsvoller und/oder nukleophiler Nitrile	23
3.1.1 Darstellung neuartiger Wittig-Yladderivate des Typs $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{R})\text{CN}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{SiPh}_3, \text{SiMe}_2i\text{Pr}$)	23
3.1.2 Darstellung neuer N -Cyano- σ^4, λ^5 -phosphazenderivate des Typs R_3PNCN ($\text{R} = \text{Ph}, \text{NEt}_2, \text{NMe}_2, \text{Pip}$)	25
3.1.3 Darstellung C-CR-substituierter nukleophiler Nitrilderivate	30
3.2 Versuche zur Stabilisierung von Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexen durch Reaktion von Komplexen 3c, 15 mit den Nitrilderivaten 35-37, 44, 54, 58-61 (Zweikomponentenreaktionen)	31
3.2.1 Zweikomponentenreaktionen mit 2 <i>H</i> -Azaphosphiren-Wolframkomplexen als Phosphandiyl-Komplex-Precursor	32
3.2.1.1 Versuche zur Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes durch Verwendung von Nitrilen des Typs $\text{R}_3\text{C-CN}$	33
3.2.1.1.1 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril	33
3.2.1.1.2 N'' -Cyano- N,N,N',N' -Tetramethylguanidin	35
3.2.1.1.3 Wittig-Yladderivate des Typs $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{R})\text{CN}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3, \text{SiPh}_3, \text{SiMe}_2i\text{Pr}$)	37
3.2.1.2 Versuche zur Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes durch Verwendung von Nitrilen des Typs $\text{R}_n\text{-E-CN}$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$)	42
3.2.1.2.1 Iminophosphorane des Typs R_3PNCN ($\text{R} = \text{Ph}, \text{NEt}_2, \text{NMe}_2, \text{Pip}$)	42

3.2.1.2.2 Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril.....	47
3.2.2 Zweikomponentenreaktionen mit <i>P</i> -Phenyl-substituierten 7-Phospha- norborna-dien-Wolframkomplexen als Phosphandiyl- Komplex-Precursor	47
3.2.2.1 Versuche zur Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid- Komplexes durch Verwendung von Nitrilen des Typs R_3C-CN	49
3.2.2.1.1 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril.....	49
3.2.2.1.2 N'' -Cyano- N,N,N',N' -Tetramethylguanidin.....	50
3.2.2.1.3 Wittig-Yladderivate des Typs $Ph_3PC(R)CN$ ($R = H, SiMe_3, SiPh_3, SiMe_2iPr$).....	52
3.2.2.2 Versuche zur Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid- Komplexes durch Verwendung von Nitrilen des Typs R_n-E-CN ($E = N, P$).....	58
3.2.2.2.1 Iminophosphorane des Typs R_3PNCN ($R = Ph, NEt_2, NMe_2, Pip$).....	58
3.2.2.2.2 Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril.....	60
3.3 Aufbau von P, C-funktionalisierten 2<i>H</i>-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexen mittels Dreikomponentenreaktionen	61
3.3.1 Dreikomponentenreaktionen mit 2 <i>H</i> -Azaphosphiren- Metallkomplexen als Phosphandiyl-Komplex-Precursor	61
3.3.1.1 Nitrilen des Typs R_3C-CN	62
3.3.1.1.1 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril.....	62
3.3.1.1.2 N'' -Cyano- N,N,N',N' -Tetramethylguanidin.....	62
3.3.1.1.3 Wittig-Yladderivate des Typs $Ph_3PC(R)CN$ ($R = H, SiMe_3, SiPh_3, SiMe_2iPr$)	64
3.3.1.2 Nitrile des Typs R_n-E-CN ($E = N, P$).....	75
3.3.1.2.1 Iminophosphorane des Typs R_3PNCN ($R = Ph, NEt_2, NMe_2, Pip$).....	75
3.3.1.2.2 Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril.....	97
3.3.2 Dreikomponentenreaktionen mit 7-Phosphanorbornadien- Wolframkomplexen als Phosphandiyl-Komplex-Precursor	100
3.3.2.1 Nitrilen des Typs R_3C-CN	101
3.3.2.1.1 N'' -Cyano- N,N,N',N' -Tetramethylguanidin.....	101
3.3.2.1.2 Wittig-Yladderivate des Typs $Ph_3PC(R)CN$ ($R = H, SiMe_3, SiPh_3, SiMe_2iPr$).....	103

3.3.2.2 Nitrile des Typs R_n-E-CN ($E = N, P$).....	103
3.3.2.2.1 Iminophosphorane des Typs R_3PNCN ($R = Ph, NEt_2, NMe_2, Pip$).....	103
3.3.2.2.2 Dimethylcyanamid und 1-Piperidinonitril.....	117
3.3.2.2.3 Bis(diisopropylamino)phosphanynitril.....	121
3.4 Reaktionen an 2<i>H</i>-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen	122
3.4.1 Reaktivität der externen N,P-Ylidfunktionalität.....	122
3.4.2 Reaktionen eines 2 <i>H</i> -1,2-Azaphosphols.....	123
3.4.2.1 Dekomplexierung von 2 <i>H</i> -1,2-Azaphosphol-Metallkomplexen.....	123
3.4.2.2 Umsetzung des 2 <i>H</i> -1,2-Azaphosphols 251 mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen.....	132
3.4.3 Oxidation von 2 <i>H</i> -1,2-Azaphosphol-Komplexen mit Chalkogenatom- Quellen.....	137
3.4.4 Versuche zur reduktiven Bindungsspaltung der exocyclischen P,C-Bindung verschiedener 2 <i>H</i> -1,2-Azaphosphol-Komplexe.....	143
3.4.4.1 Reaktion des 2 <i>H</i> -1,2-Azaphosphol-Komplexes 198 mit den Alkalimetalle Li, Na, und K.....	143
3.4.4.2 Reaktion von Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen mit Kalium- <i>tert.</i> -butanolat oder Lithiumdiisopropylamin.....	150
3.4.4.2.1 2 <i>H</i> -1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex.....	150
3.4.4.2.2 1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexe.....	157
4 Experimenteller Teil	160
4.1 Darstellung sterisch anspruchsvoller und/oder nukleophiler Nitrile	165
4.1.1 Darstellung neuartiger Wittig-Yladderivate des Typs $Ph_3PC(R)CN$ ($R = SiPh_3, SiMe_2iPr$).....	165
4.1.2 Darstellung neuer <i>N</i> -Cyano-P,P,P-tri(diorganylamino)- λ^5 - phosphazenderivate des Typs R_3PNCN ($R = NMe_2, NEt_2, Pip$).....	167
4.2 Zweikomponentenreaktionen mit Nitrilen des Typs $R-X-CN$ ($R = Rest, X = C(H), N, P$)	170
4.2.1 Zweikomponentenreaktion mit Wittig-Ylid-Derivaten des Typs $Ph_3PC(R)CN$ ($R = SiMe_3, SiPh_3, SiMe_2iPr$).....	170
4.2.2 Zweikomponentenreaktion mit Iminophosphoranen des Typs R_3PNCN ($R = Ph, NMe_2, NEt_2, Pip$).....	175

4.2.3 Zweikomponentenreaktionen mit Dimethylcyanamid.....	177
4.2.4 Zweikomponentenreaktionen mit Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril.....	177
4.3 Dreikomponentenreaktionen mit verschiedenen Alkinen und	
Nitrilen des Typs R-X-CN (R = Rest, X = C(H), N, P).....	178
4.3.1 Dreikomponentenreaktion mit Wittig-Ylid-Derivaten des	
Typs $\text{Ph}_3\text{PC(R)CN}$ (R = H, SiMe_3 , SiPh_3 , SiMe_2iPr).....	178
4.3.2 Dreikomponentenreaktion mit Iminophosphoranen des Typs	
R_3PNCN (R = Ph, NMe_2 , NEt_2 , Pip).....	183
4.3.3 Dreikomponentenreaktionen mit 1-Piperidinonitril.....	202
4.3.4 Dreikomponentenreaktionen mit Dimethylcyanamid.....	203
4.4 Reaktionen an 2 <i>H</i> -1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen.....	204
 5 Zusammenfassung.....	 213
 6 Anhang.....	 227
6.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	227
6.2 Daten der Röntgenstrukturanalysen.....	228

1 Einleitung

1.1 Wittig-Ylide (Ph_3PCR_2) und Iminophosphorane ($\text{R}_3\text{PNR}'$)

Wittig-Ylide des allgemeinen Typs R_3PCR_2 (Phosphorylide) zählen möglicherweise zu den größten chemischen Entdeckungen des 20. Jahrhunderts¹, da sie nicht nur eine besonders interessante Bindungssituation des Phosphors aufweisen, sondern insbesondere auch einen großen Anwendungsbereich in der Synthesechemie gefunden haben. Ohne die einzigartige Möglichkeit $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen mit Hilfe von Phosphoryliden darzustellen, wäre die heutige Entwicklung auf dem Gebiet der biologischen und pharmazeutischen Produkte nicht möglich gewesen. Ihren Namen trägt die Wittig-Reaktion, da sie durch Wittig und die BASF weiterentwickelt und schließlich mit dem Nobelpreis gewürdigt wurde.^{2,3,4}

Die besondere Bindungssituation der Phosphorylide kann durch die zwei Grundstrukturen, die Ylen- (**I**) und Ylid-Struktur (**I'**) am besten dargestellt werden (Abbildung 1).

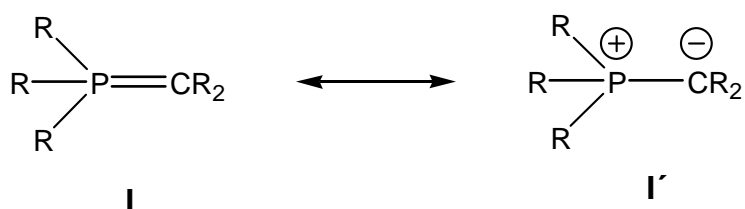


Abbildung 1: Bindungssituationen in Phosphoryliden.

Die nachfolgend vorgestellten Beispiele von Phosphorverbindungen mit ylidischer Bindungssituation sind gemäß den Paulingschen-Elektronegativitätswerten mit Formalladungen zu versehen, wie in **I** und **I'** gezeigt.

Weiterhin soll im Folgenden, auch wenn die Ylen-Struktur dargestellt wird, von Yliden gesprochen werden, um einen unnötigen Formalismus zu vermeiden. Des Weiteren hat sich für diese Substanzklassen die allgemeine Bezeichnung Ylide eingebürgert.

Die Einteilung der Ylide in bestimmte Klassen fällt jedoch schwer. Nach einem Vorschlag von Kolodiazhnyi⁵ umfassen die Ylide folgende Klassen (Abbildung 2): acyclisch-organische-Phosphorylide (**II**), C-Heteroatomsubstituierte-Phosphorylide (**III**), P-Heteroatom-substituierte-Phosphorylide (**IV**), Carbodiphosphorane (**V**), metallierte-Phosphorylide

¹ G. Wittig, *Science* **1980**, 210, 600.

² G. Wittig, *Pure and Appl. Chem.* **1964**, 9, 245.

³ G. Wittig, *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 6.

⁴ E. Vedejs, *Science* **1980**, 207, 42.

⁵ O. I. Kolodiazhnyi, *Phosphorus Ylides* **1999**, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto.

(VI) und cyclische Phosphorylide (VII); als eine weitere Klasse bindungstheoretisch verwandter Verbindungen seien hier noch die Iminophosphorane (VIII) mit aufgeführt. Diese Einteilung lässt eine Unterscheidung nach strukturellen (II, VII) und funktionellen (III, IV, VI) Eigenschaften erkennen.

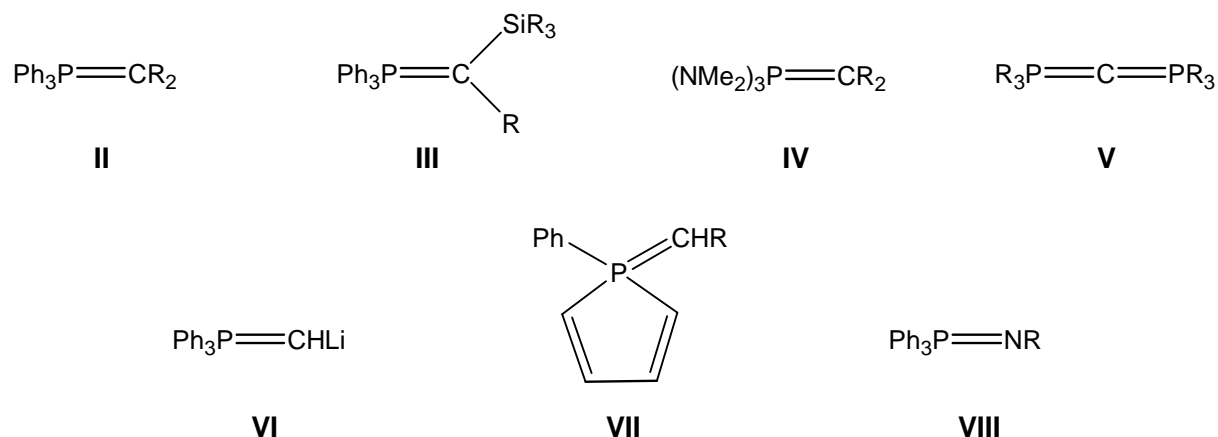
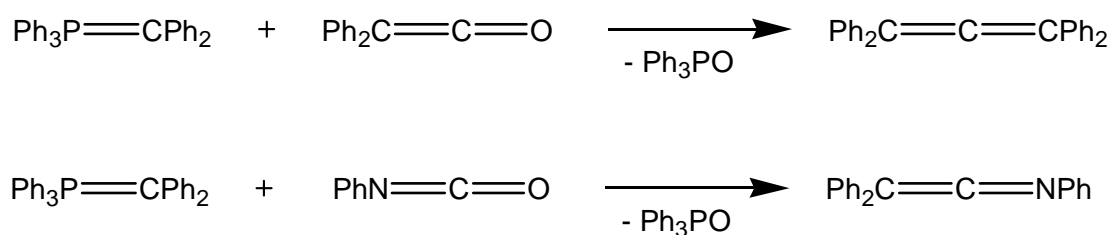
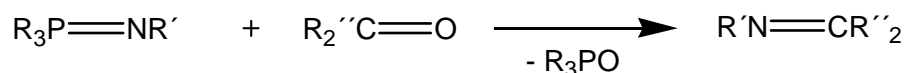


Abbildung 2: Beispiel für verschiedene Phosphorylid-Typen nach O. Kolodiazhnyi¹.

Die wichtigste Verwendungsmöglichkeit von Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}_2$ und $\text{R}_3\text{P}=\text{NR}$ geht auf Beobachtungen von Staudinger zurück. Er beobachtete, dass Phosphorylide^{2,3} oder Iminophosphorane⁴ mit Carbonylverbindungen zu neuartigen Alkenverbindungen reagieren (Schema 1 und 2).



Schema 1: Umsetzung von Phosphoryliden mit Ketenen und organischen Isocyanaten.



Schema 2: Staudinger Reaktion 2. Art („Aza“-Wittig Reaktion).

¹ O. I. Kolodiazhnyi, *Phosphorus Ylides* **1999**, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto.

² H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 619.

³ H. Staudinger, B. H. Braunholtz, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 897.

⁴ H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 861.

Diese von Staudinger erstmals beobachtete Reaktion wurde später von Wittig weiterentwickelt.^{1,2,3} Erst einige Jahre später erkannte man das große Potential dieser Reaktion, was dann in der Literatur als Wittig-Reaktion etabliert wurde.

Ein weiteres Anwendungsgebiet, neben dem Aufbau von ungesättigten Systemen, fanden die Wittig-Ylide auf dem Gebiet der Heterocyclen-Synthese. So sind in der Literatur mehrere Beispiele zum Aufbau von sauerstoffhaltigen^{4,5} und stickstoffhaltigen Heterocyclen^{6,7} über Wittig-Reaktionen beschrieben.

In jüngster Zeit wurde über ungewöhnliche Phosphorverbindungen mit einem niederkoordinierten Phosphoratom berichtet, die über Wittig-Ylid-Substituenten verfügen, wie z. B. in Thioxophosphanen (**IX**, **IX'**, **IX''**) (Abbildung 3) oder den Selenoxophosphanen der allgemeinen Formel RPX ($\text{R} = \text{Ph}_3\text{PC}(\text{R}')$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ⁸); dies illustriert auch sehr schön die elektronische Stabilisierung solcher ansonsten instabilen Verbindungen.

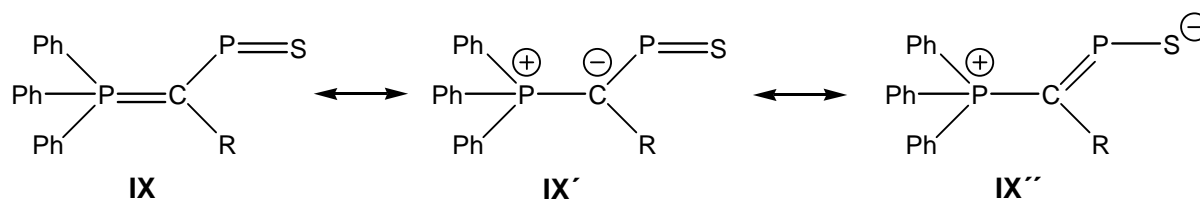


Abbildung 3: Bindungssituationen in Thioxophosphanen⁸.

1.2 1,3-Dipole: Bildung und Verwendung in der P-Heterocyclensynthese

1,3-Dipolare Cycloadditionen⁹ dienen in der Heterocyclen-Chemie als leistungsfähige Synthesemethode. Die Heteroatome werden dabei über einen reaktiven 1,3-Dipol oder über das Dienophil in die Heterocyclen-Struktur eingeführt. Als Beispiele seien hier Azide (Einführung von Stickstoff) oder Phosphaalkine (Einführung von Phosphor) genannt. Bei den 1,3-Dipolaren Cycloadditionen handelt es sich um sogenannte pericyclische Reaktionen, die

¹ G. Wittig, G. Geisler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44.

² G. Wittig, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 505.

³ G. Wittig, *Pure And Appl. Chem.* **1964**, 9, 245.

⁴ S. F. Krauser, A. C. Watterson, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3400.

⁵ T. Dubuffet, B. Cimitiere, G. Lavielle, *Synth. Commun.* **1997**, 27, 1123.

⁶ P. Chatterjee, P. J. Murphy, R. Pepe, M. J. Shaw, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. Pt. I* **1994**, 2403.

⁷ O. I. Kolodiaznyi, *Phosphorus Ylides* **1999**, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto.

⁸ G. Jochem, A. Schmidpeter, F. Kulzer, S. Dick, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1207.

⁹ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604.

konzentriert und Grenzorital-kontrolliert verlaufen, wodurch eine hohe Regio- und Stereoselektivität gegeben ist.

Nach Huisgen¹ lassen sich die 1,3-Dipole in zwei Gruppen einteilen, die nach ihrer Bindungssituation als Allyl- (z.B. Azide, Ozonderivate, Carbonylylide, etc.) und als Propargyl-Typ bezeichnet werden. Zu den letzteren gehören auch die Nitrilium-Betaine (Abbildung 2, Anmerkung: Betaine sind Moleküle mit einer zwitterionisch zu beschreibenden Bindungssituation). Diese lassen sich formal durch Addition eines „Elektronensextett-Teilchens“ an das freie Elektronenpaar des Nitril-Stickstoffs aufbauen.

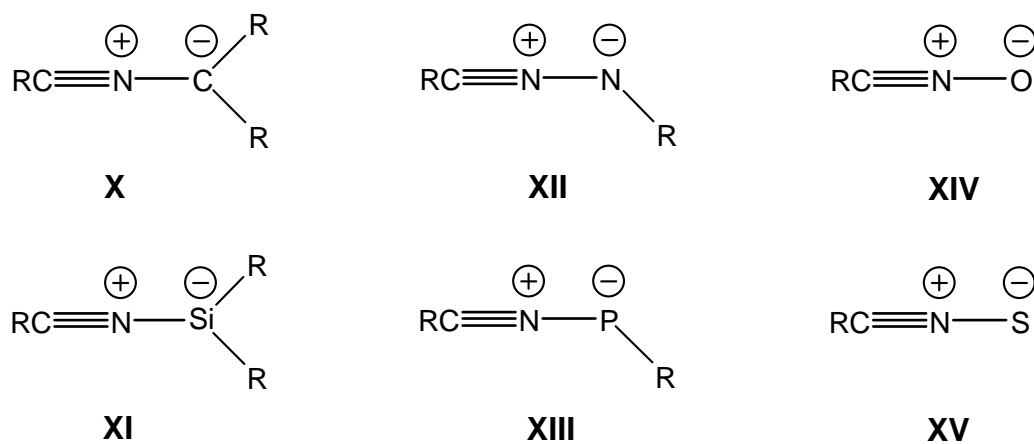


Abbildung 4: Nitrilium-Betaine von Elementen der 1. und 2. Periode und der 14.-16. Gruppe;
R = beliebiger organischer Rest.

Während die Chemie der Nitriloxide (**XIV**), -sulfide (**XV**), -imine (**XII**) und -ylide (**X**) seit den 50er-60er Jahren bekannt und gut untersucht ist, ja sogar stabile Nitrilylide² und -imine^{3,4} synthetisiert werden konnten, sind stabile Nitriliumsilan-Ylide (**XI**) und Nitriliumphosphan-Ylide (**XIII**) nicht bekannt. Die Synthese/Erzeugung von Nitrilium-Betainen (X = CR₂, NR, O, S) erfolgt in vielen Fällen in situ aus heterocyclischen Vorstufen durch thermolytische bzw. photolytische Extrusion von thermodynamisch stabilen Molekülen, wie z.B. Kohlenstoffdioxid oder Phosphorsäureestern. Die so generierten Nitrilium-Betaine können dann durch ein Dipolarophil abgefangen werden.^{1,5} Weitere Zugänge zu Nitrilium-Betainen sind die photolytische Ringöffnung gespannter Ringsysteme, wie z.B. das der 2*H*-Azirene,^{6,7}

¹ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604.

² E. P. Janulis jr., S. R. Wilson, A. J. Arduengo III, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 405.

³ G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2663.

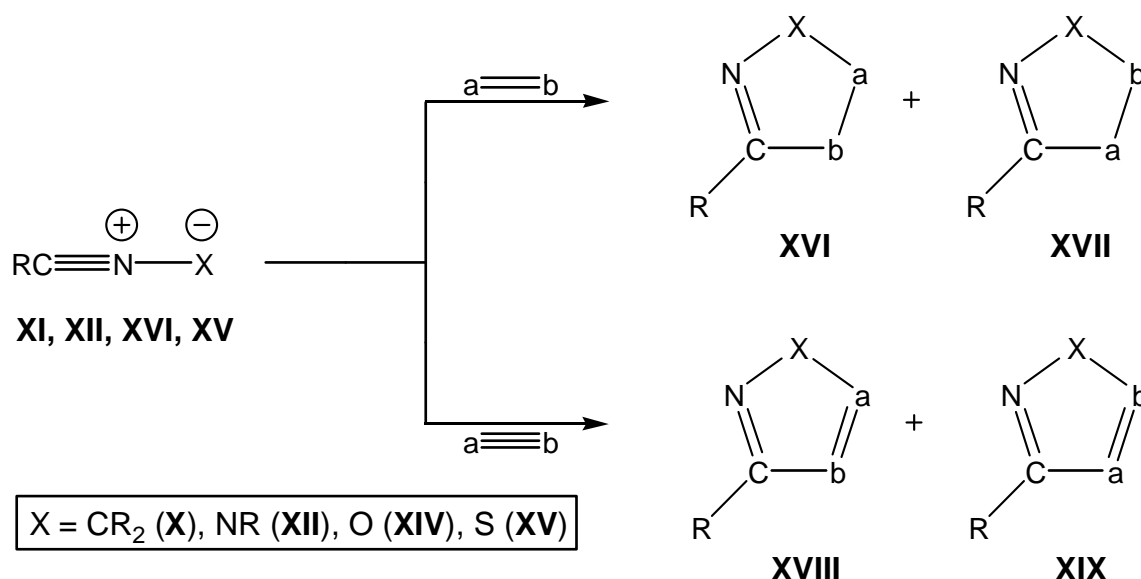
⁴ M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. J. Menu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6277.

⁵ P. K. Claus, *Methoden der Organischen Chemie* **1990**, Band 14E, Houben Weyl, S. 51ff.

⁶ A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 371.

⁷ A. Padwa, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 37.

oder die Addition von Carbenen an Nitrilderivate.¹ Die synthetische Bedeutung von 1,3-Dipolaren Cycloadditionen liegt nicht nur in der Variation der 1,3-Dipolsysteme, sondern auch in der breiten Auswahl der Mehrfachbindungssysteme die als Abfangreagenzien eingesetzt werden können. Nitrilium-Betaine reagieren mit Dipolarophilen zu den korrespondierenden [3+2]-Cycloadditionsprodukten,² wobei im Fall heteronuklearer Mehrfachbindungssysteme (z.B. Nitril- oder Carbonylderivate) und im Fall unsymmetrisch substituierter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssysteme unterschiedliche Ringisomere auftreten können (Schema 3). Häufig wird ein Ringisomer bevorzugt gebildet, was sowohl an der „Elektronensextett“-Baugruppe als auch an der elektronischen Natur des Substituenten des Nitrilium-Betain-Dipolsystems (Elektronen-donierende oder -ziehende Reste) liegt.



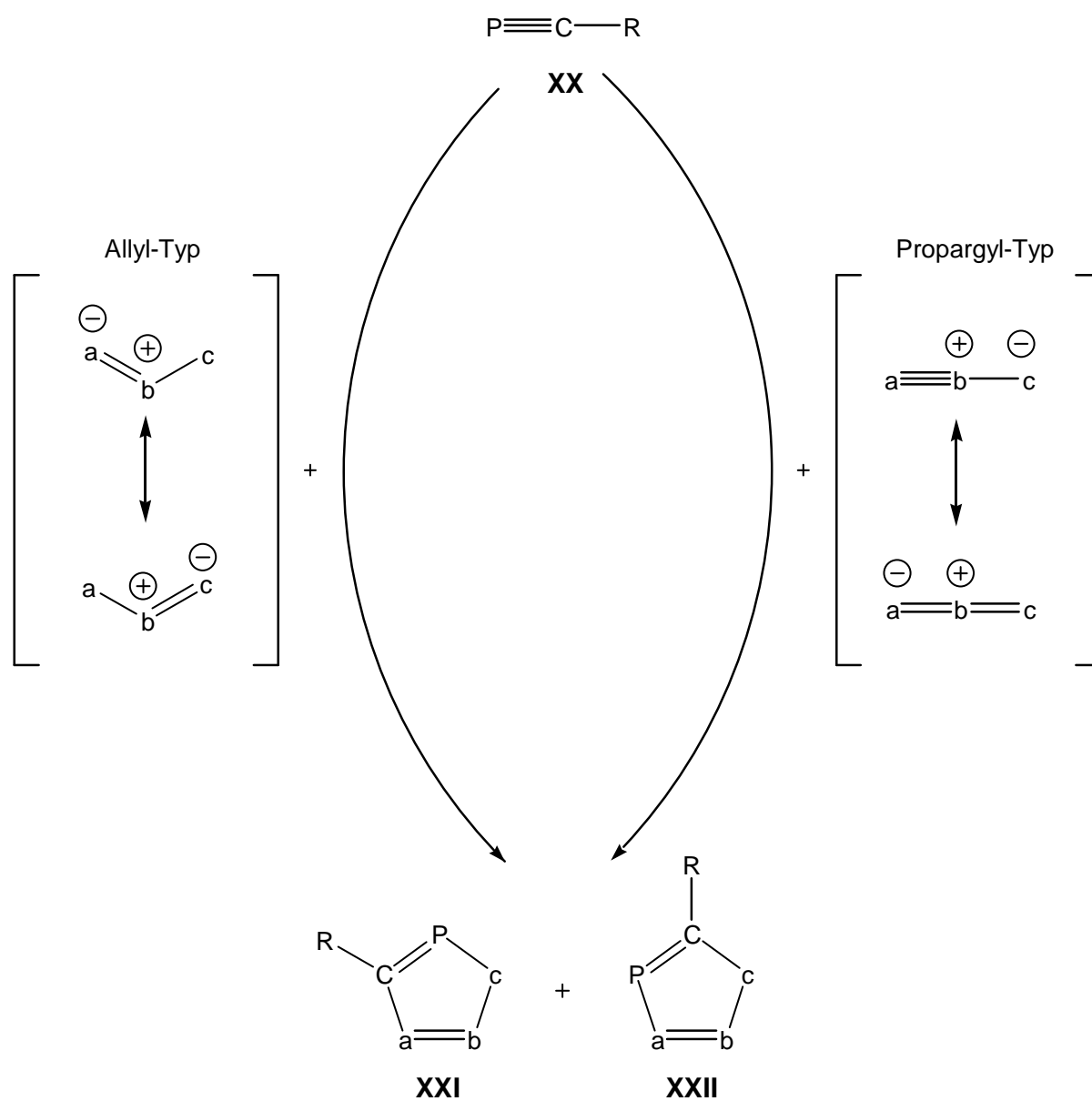
Schema 3: 1,3-Dipolare Cycloaddition mit Nitrilium-Betainen und Dipolarophilen (Zweifach- oder Dreifachbindungssysteme).

Die Regioselektivität kann mit Hilfe des Konzepts der grenzorbital-kontrollierten Reaktionen theoretisch beschrieben und so verstanden werden. Des Weiteren lässt sie sich anhand der Lewis-Grenzstrukturen des Allyl- oder Propargyl-Typs³ ableiten. Als Beispiel sei die Reaktion von Nitrilium-Betainen mit Phosphaalkinen ($\text{RC}\equiv\text{P}$) aufgeführt (Schema 4).²

¹ D. Griller, L. Hadel, A. S. Nazran, M. S. Platz, P. C. Wong, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2227.

² M. Regitz, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* **1990**, Herausgeber M. Regitz, O. J. Scherer, Thieme, Stuttgart, S. 68ff.

³ I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Reaktionen* **1990**, VCH-Weinheim.



Schema 4: Reaktion von Phosphaalkinen mit verschiedenen Nitrilium-Betainen.

Tabelle 1: Regioselektivität und Produktbildung in Cycloadditionen mit Phosphaalkinen in Abhängigkeit des Nitrilium-Betain-Typs.

	<u>Propargyl-Typ</u>			
1,3-Dipol	a	b	c	Hauptprodukt
Diazoalkane	N	N	CR ₂	<u>XXII</u>
Azide	N	N	NR	XXII
Nitrilimine	RC	N	NR	XXIII
Nitriloxide	RC	N	O	XXIII
Nitrilsulfide	RC	N	S	XXIII
Nitrilylide	RC	N	CR ₂	XXII / XXIII
	<u>Allyl-Typ</u>			
1,3-Dipol	a	b	c	Hauptprodukt
Azomethinylide	R ₂ C	NR	CR ₂	XXII
Azomethinimine	R ₂ C	NR	NR	XXII / XXIII
Nitrone	R ₂ C	NR	O	XXII

In den letzten 20 Jahren fand die Verwendung von Nitrilium-Betainen des Typs **XXII** in der Phosphor-Heterocyclen-Chemie großes Interesse, wobei entweder Wittig-Ylide^{1,2} oder niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen wie z.B. Phosphaalkenen (R₂C=PR)³, als Dipolarophile verwendet wurden.

1.3 Elektrophile terminale Phosphandiyl-Metallkomplexe und Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexe

Schon seit längerer Zeit suchen Chemiker nach einer carben-analogen Chemie des Phosphors. Eine einfache Nachahmung der Carbenchemie – z.B. des Dichlorcarbens CCl₂ – ist jedoch nicht möglich, da die hohe Bindungspolarität der Phosphor-Substituenten-Bindung es nicht erlauben würde in hoch basischen oder aciden Medien zu arbeiten.⁴ Frühe Versuche Phosphandiyle RP aus z.B. Cyclopolyphosphanen oder 1,1-bifunktionellen Organylphosphanen zu erzeugen führte zwar zur erwarteten Produkt-Bildung unter Transfer einer Phosphandiyl-Einheit⁵ ein direkter und/oder zwingender Nachweis ihrer Existenz in Lösung blieb jedoch aus. Jüngste Untersuchungen zeigten jedoch, dass MesP in einer Argon-Matrix

¹ K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy* **1998**, Wiley, New York.

² O. I. Kolodiazhni, *Phosphorus-Ylides* **1999**, Wiley-VCH, Weinheim.

³ M. Regitz, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* **1990**, S. 68ff, Herausgeber M. Regitz, O. J. Scherer, Thieme, Stuttgart.

⁴ F. Mathey, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 1578.

⁵ R. Streubel, *Dissertation* **1990**, Universität Bonn.

erzeugt und im Triplett-Grundzustand(!) durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen bzw. auch mit Alkenderivaten abgefangen werden kann.¹

Ein naheliegender Ansatz beruhte auf der Analogie zwischen Carbenen, Silylenen und isoelektronischen Phosphenium-Kationen $[R_2P]^+$ die sich durch Reaktion von Aluminiumtrichlorid mit R_2PCl herstellen lassen. Diese zeigen einige carben-analoge Reaktionen, wobei die Reaktivität jedoch durch die stereoelektronische Natur der Phosphor-Substituenten bestimmt wird.

Ein anderer Weg führte über den Versuch Phosphandiyle des Typs $[RP]$ zu generieren und abzufangen. Diese instabile Triplett Spezies kann z.B. über Photolyse von Phosphiranen erzeugt werden,^{1,3} wobei sie aber auf sperrige Aryl-Substituenten am Phosphor beschränkt ist. Ein präparativer Durchbruch gelang Anfang der 80iger Jahre mit den ersten Nachweis von elektrophilen terminalen Phosphandiyl-Metallkomplexen.⁴ Es zeigte sich experimentell und später theoretisch,^{5,6} dass diese Spezies einen Singulett-Grundzustand haben und auch wie Singulett-Carbenspezies reagieren.

Allgemein existieren zwei verschiedene Arten von terminalen Phosphandiyl-Metallkomplexen: Zum einen der gewinkelte 2-Elektronen-Komplex^{7,8} und zum anderen der lineare 4-Elektronen-Komplex.⁹ Ihre Reaktivität reicht von nukleophil bis elektrophil, welche durch entsprechende Änderungen der Liganden beeinflusst werden. Die Liganden unterstützen den Wechsel des Metalls vom σ -Donor zum π -Akzeptor. Dieser Effekt wurde ebenfalls durch DFT-Rechnungen belegt.¹⁰

Bislang konnten nur die Metallkomplexe der Typen **XXIII-XXV** isoliert werden;^{7,11} hiervon gehören solche vom Typ **XXIII** und **XXV** zu den Komplexen, die nukleophile Reaktivität zeigen. Sogenannte elektrophile Komplexe^{12,13,14,15,16} des Typs **XXVI** wurden – bis auf

¹ X. Li, D. Lei, M. Y. Chiang, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8526.

² M. Sanchez, M.-R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* **1990**, Herausgeber: M. Regitz, O. J. Scherer, Thieme, Stuttgart, Seite 129-148.

³ X. Li, S. I. Weissmann, T.-S. Lin, P. P. Gaspar, A. H. Cowley, A. I. Smirnov, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7899.

⁴ F. Mathey, N. H. Tran Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta.* **2001**, *84*, 2938.

⁵ H. Jacobsen, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 775.

⁶ T. E. Taylor, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576.

⁷ P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1282.

⁸ R. Bohra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1884.

⁹ A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734.

¹⁰ A. W. Ehlers, E. J. Baerends, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2831.

¹¹ B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Organometallics* **2001**, *20*, 2657.

¹² F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275.

¹³ R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492.

¹⁴ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1529.

¹⁵ F. Mathey, N. H. Tran Huy, A. Marinetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2938.

¹⁶ K. Lammertsma, M. J. M. Vlaar, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1127.

XXIV – bislang nur postuliert und konnten auch NMR-spektroskopisch noch nicht beobachtet werden.

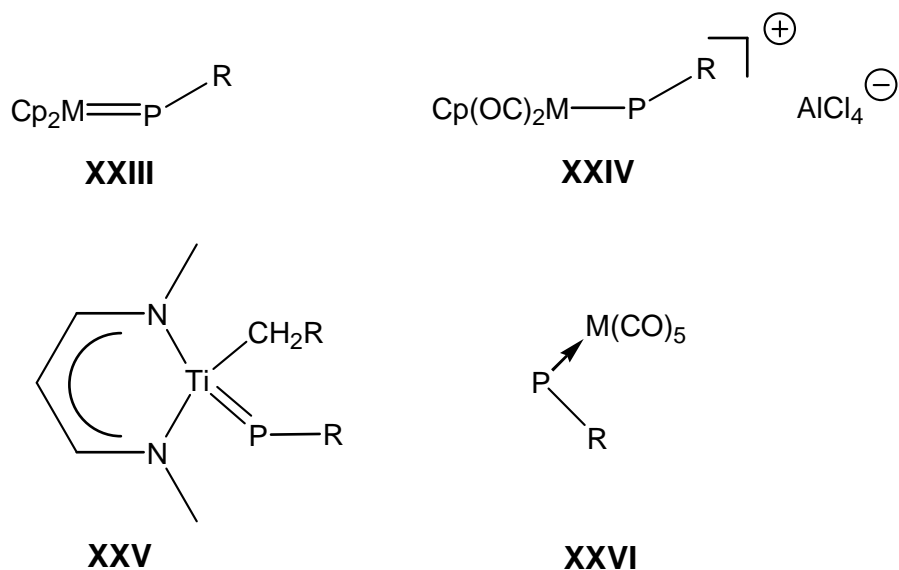


Abbildung 5: Nukleophile und Elektrophile Phosphandiyl-Metallkomplexe.

Durch Abfangreaktionen, wie z.B. [2+1]-Cycloadditionen mit Alkinen^{1,2,3,4} oder Alkenen,^{5,6} konnten die entsprechenden 1*H*-Phosphiren-Metallkomplexe oder Phosphiran-Metallkomplexe aus den terminalen elektrophilen Phosphandiyl-Metallkomplexen synthetisiert werden. Dies kann als indirekter Beweis für die Existenz der Phosphandiyl-Metallkomplexe aufgefasst werden.

Derzeit sind einige Routen für die Erzeugung elektrophiler terminaler Phosphandiyl-Metallkomplexe vom Typ **XVI** bekannt.^{6,7,8} Allerdings haben bislang nur drei Wege präparative Bedeutung erlangt (Schema 5).

¹ G. Huttner, H. D. Müller, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 571.

² A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 81.

³ A. Dawa, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* **1996**, Vol. 1A, Pergamon.

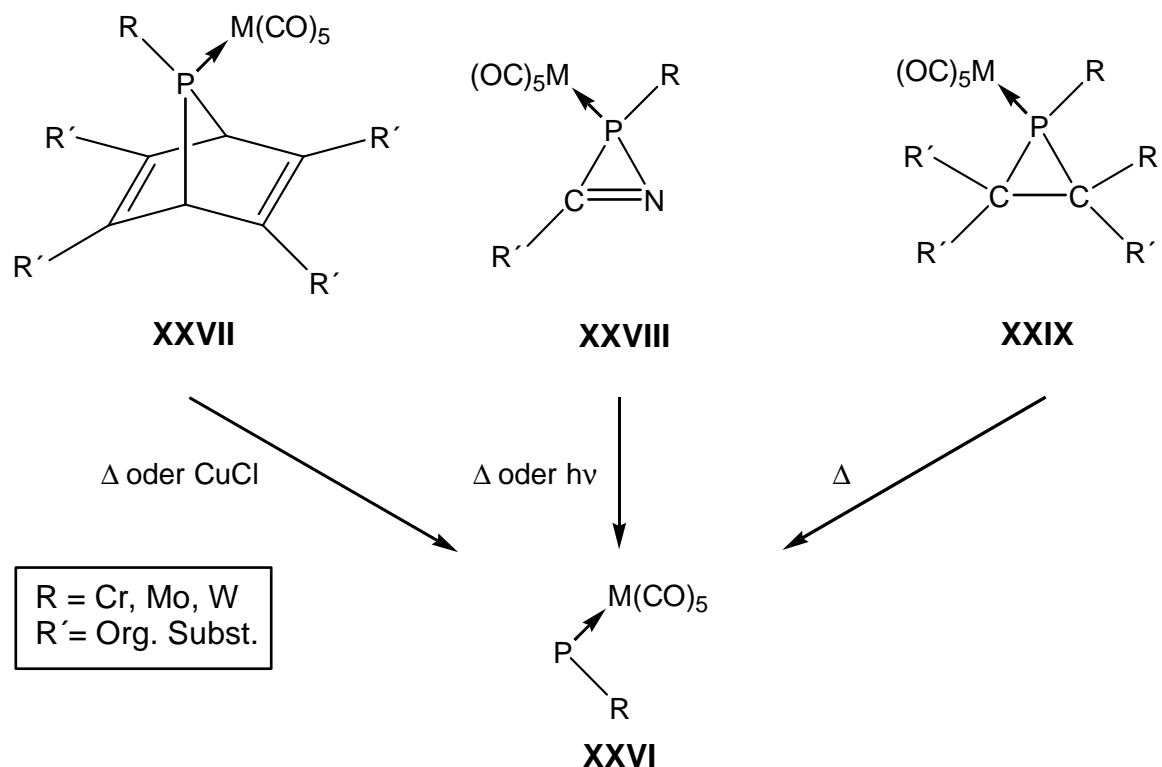
⁴ F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275.

⁵ A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, 3, 456.

⁶ A. Ostrowski, *Dissertation* **1997**, Technische Universität Braunschweig.

⁷ K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy* **1998**, Wiley, New York.

⁸ M. Regitz, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* **1990**, Herausgeber: M. Regitz, O. J. Scherer, Thieme, Stuttgart, S. 68ff.



Schema 5: Precursoren für terminale Phosphandiyl-Metallkomplexe vom Typ $\text{RPM}(\text{CO})_5$.

Die vielseitigste Methode ist die von Mathey et al., die auf der großen Variationsmöglichkeit des Substituenten am Phosphor beruht und auch eine Generierung verschiedener *P*-funktionalisierter Phosphandiyl-Metallkomplexe zulässt, so dass *P*-funktionalisierte Produkte synthetisiert werden können. Als Phosphandiyl-Komplex-Precursor werden 7-Phosphanorbornadien-Metallkomplexe (**XXVII**) verwendet, die durch thermische Zersetzung bei ca. 120 °C oder durch katalytische Mengen von Kupfer(I)chlorid bei ca. 60 °C Phosphandiyl-Metallkomplexe erzeugen können.^{1,2,3}

Eine weitere etablierte Methode beruht auf der thermischen oder photolytischen Zersetzung von 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexen **XXVIII**, die von Streubel et al. entwickelt wurde.^{4,5,6} Der Vorteil, gegenüber der Methode von Mathey, sind die milden Bedingungen (ca. 45 bis 75 °C); ein entscheidender Nachteil ist aber die ausschließliche Verfügbarkeit von sperrigen Substituenten am Phosphor.^{4,5,6,7,8} Der dritte bekannte Weg verläuft über die thermische

¹ A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1984**, 3, 456.

² A. Marinetti, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, *Organometallics* **1985**, 4, 2134.

³ S. Holand, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, 7, 1796.

⁴ R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 80.

⁵ R. Streubel, A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2507.

⁶ R. Streubel, *Habilitationsschrift* **1997**, Technische Universität Braunschweig.

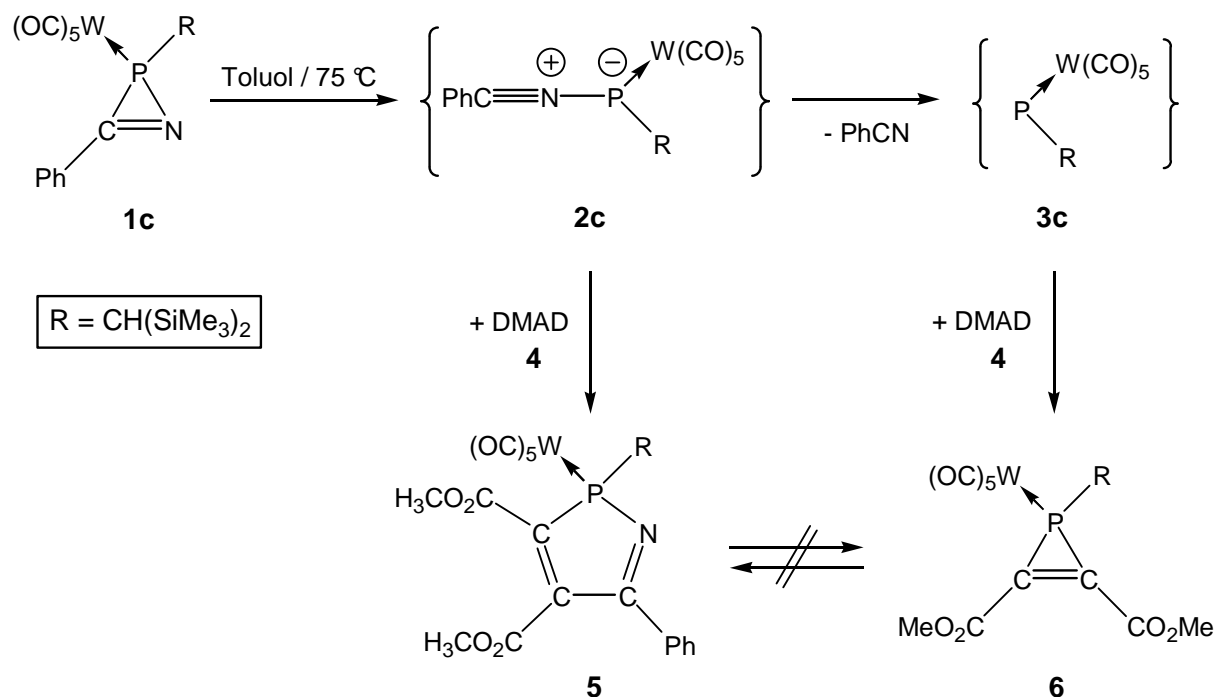
⁷ R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2427.

⁸ R. Streubel, A. Ostrowski, S. Priemer, U. Rohde, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 257.

Zersetzung von Phosphiran-Metallkomplexen **XXIX**. Die Temperatur zur Erzeugung des Phosphandiyl-Metallkomplexes hängt dabei stark vom Substituenten am Phosphor ab; je sperriger der Substituent desto niedriger kann die Temperatur gewählt werden.^{1,2}

Abgesehen von Phosphandiylkomplex-Addukten mit Lewis-Basen wie *tert.*-Phosphane, sind Addukte mit end-on-gebundenen π -Systemen, wie z.B. Nitrilen, erst seit 1997 untersucht.³ Seitdem sind solche Nitril-Addukte (Nitrilumphosphan-Ylid-Metallkomplexe) zu einem wichtigen Synthesebaustein in der Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen-Chemie geworden.³ Nitrilumphosphan-Ylid-Metallkomplexe, welche aus Phosphandiyl-Metallkomplexen und Nitrilen gebildet werden, konnten bis jetzt weder isoliert noch spektroskopisch beobachtet werden, wohl aber konnten mehrere Abfangprodukte isoliert werden.

Erste Hinweise auf das intermediäre Auftreten eines Nitrilumphosphan-Ylid-Metallkomplexes wurden, wie bereits erwähnt, 1997 erhalten, wobei Dimethylacetylen-dicarboxylat (**4**) als Abfangreagenz verwendet wurde. Man erhielt so den ersten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex (**5**), der jedoch nur als Nebenprodukt anfiel (Schema 6).⁴



Schema 6: Erste Abfangreaktion eines Nitrilumphosphan-Ylid-Metallkomplexes.⁴

¹ F. Mercier, B. Deschamps, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9098.

² A. Marinetti, L. Ricard, F. Mathey, *Synthesis* **1992**, 152.

³ R. Streubel, *Top. Cur. Chem.* **2002**, *223*, 1.

⁴ R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492.

Als Hauptprodukt entstand in dieser Reaktion der 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplex **6**. Das Auftreten von zwei Produkten wurde so erklärt, dass aus dem als reaktive Zwischenstufe entstehenden 1,3-Dipolsystem **2c**, dann ein Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplex, durch Verlust des thermodynamisch begünstigten Benzonitrils ein terminaler Phosphandiyl-Wolframkomplex **3c** gebildet wird und diese beiden reaktiven Zwischenstufen durch DMAD (**4**) in Cycloadditionen abgefangen werden. Die Produktverteilung kann zugunsten des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **5** verschoben werden, wenn die Benzonitrilkonzentration erhöht wird¹, was mit der Neubildung des Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexes **2c** erklärt wurde².

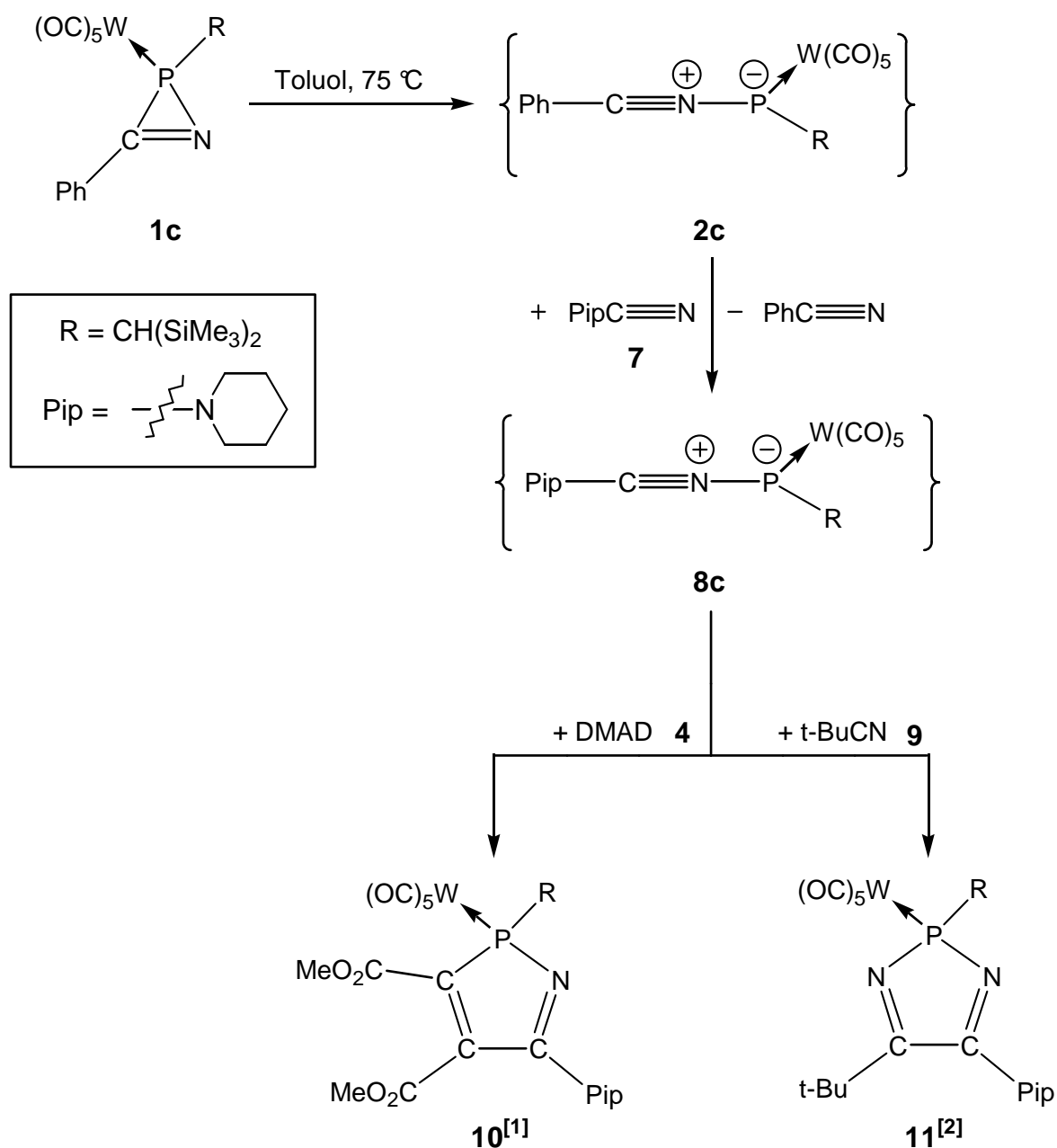
Betrachtet man Komplexe wie **2c** als Lewis-Säure/Base-Addukte so wird auch leicht nachvollziehbar, wieso bei der Verwendung eines zusätzlichen, besseren Donors, wie z.B. 1-Piperidinonitril in einer Transylidierungsreaktion intermediär ein neuer Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplex **8c** gebildet wird, der mit Alkinderivaten z.B. **4**³ oder Nitrilderivaten z.B. **9**⁴ abgefangen werden kann (Schema 7). Diese Art der Reaktionsdurchführung wurde Dreikomponentenreaktion benannt.

¹ H. Wilkens, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Braunschweig.

² R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492.

³ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1529.

⁴ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542.



Schema 7: Transylidierung und Abfangreaktionen eines Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexes.^{1,2}

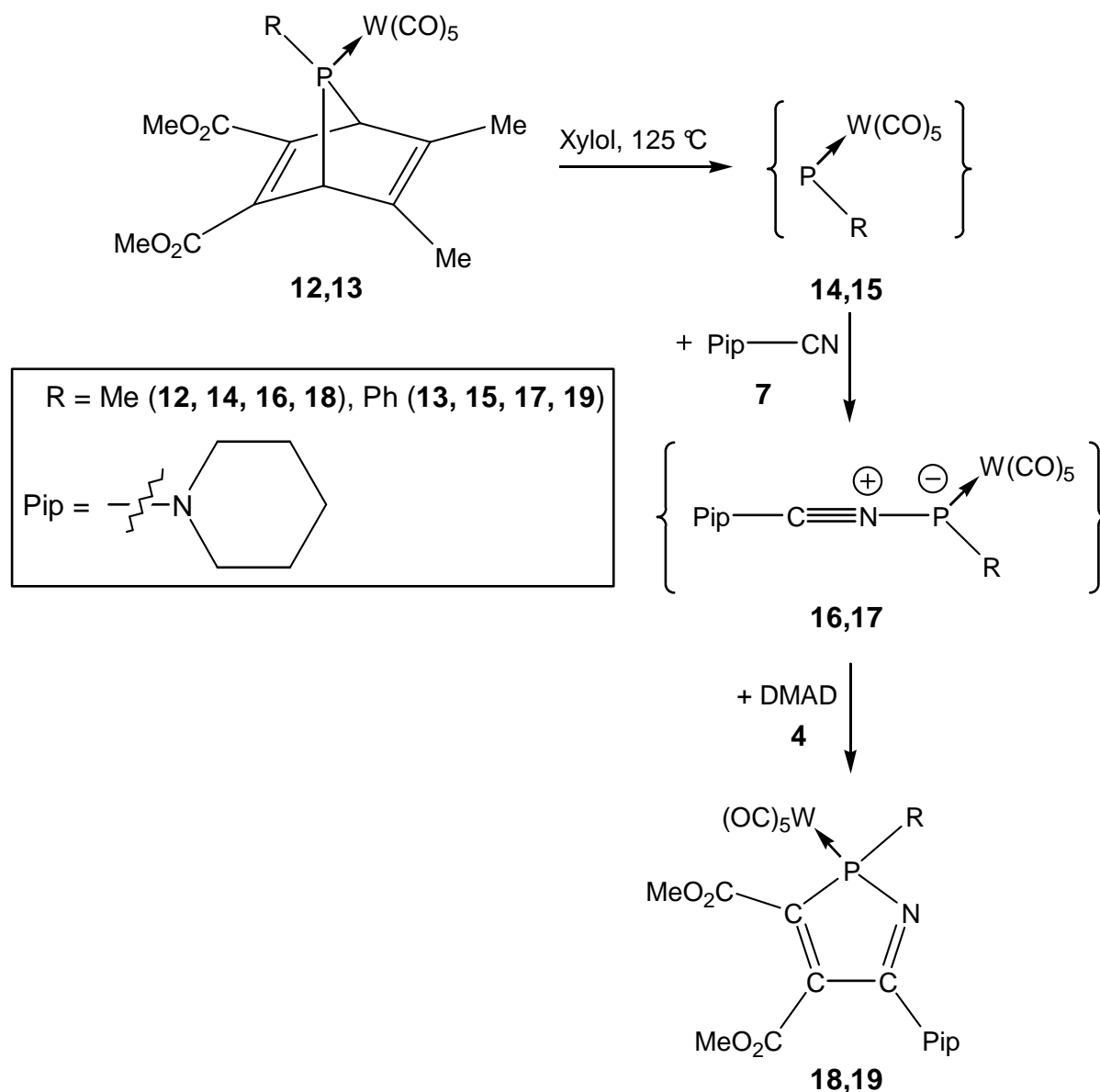
Neuere Arbeiten^{3,4} zeigen, dass Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexe auch durch Zersetzung von 7-Phosphanorbornadien-Metallkomplexen und Reaktion mit Nitrilen gebildet werden können (Schema 8).

¹ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1529.

² H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1542.

³ R. Streubel, U. Schiemann, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3175.

⁴ R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3686.



Schema 8: Bildung von 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen durch Reaktion von intermediär gebildeten Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexen.^{1,2}

Im Unterschied zu den 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexen findet hier keine Transylidierung statt. Es bilden sich sofort die Phosphandiyl-Metallkomplexe **14**, **15**, welche in [1+1]-Additionen zu den Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexen **16**, **17** reagieren. Diese werden mit DMAD **4** abgefangen und es entstehen so die entsprechenden 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexe **18**, **19**.

¹ R. Streubel, U. Schiemann, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3175.

² R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3686.

1.4 Phosphole und Azaphosphole

Ungesättigte Fünfringe mit nur einem Phosphoratom, sogenannte Phosphole, sind erst seit 1953 durch Arbeiten von Wittig und Geissler bekannt.¹ Das von ihnen beschriebene Phosphol war das Dibenzophosphol **XXX**. Nur sechs Jahre später wurde von zwei anderen Gruppen die Synthese des 1,2,3,4,5-Pentaphenylphosphols (**XXXI**) veröffentlicht.^{2,3} In den folgenden 8-10 Jahren näherte man sich dem Stammsystem immer mehr an, bis schließlich 1967 das *P*-Methyl-Phosphol (**XXXII**) synthetisiert wurde was dem Wasserstoff-substituierten Stammsystem schon sehr nahe kommt (Abbildung 6).⁴

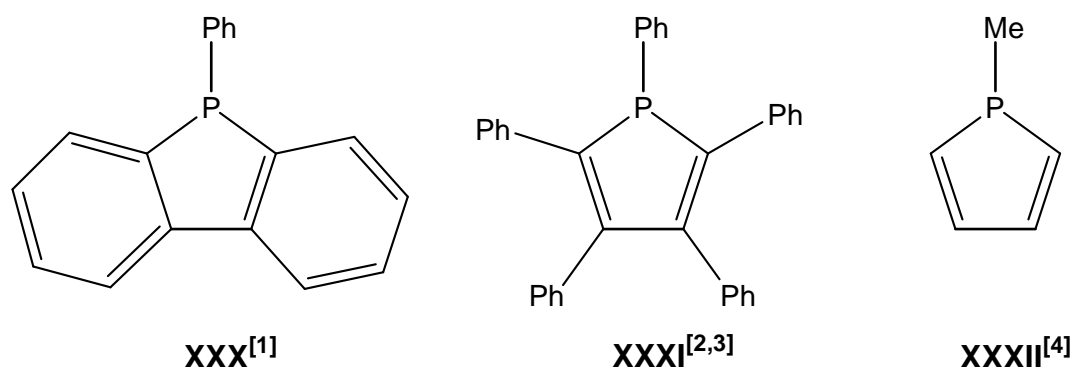


Abbildung 6: Unterschiedliche Phospholderivate.

Der Vorteil von 1-substituierten Phosphol-Derivaten gegenüber dem Stammsystem, liegt in ihrer erhöhten Stabilität. Unsubstituiertes Phosphol polymerisiert sehr schnell, so dass es nur schwerlich isoliert bzw. aufbewahrt werden kann.⁵

Die gängigste und einfachste Synthesemethode für 1*H*-Phosphole wurde 1969 von Mathey vorgeschlagen⁶ und bis 1981 stetig verbessert.⁷ Sie beruht auf der direkten Dehydrohalogenierung von Phosphoniumsalzen (Schema 9).

¹ G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44.

² E. H. Braye, W. Hübel, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1250.

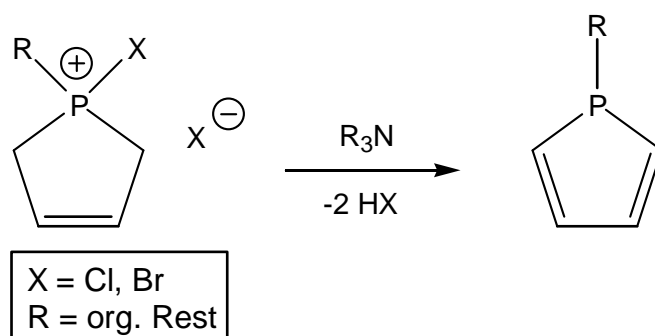
³ F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3163.

⁴ L. D. Quinn, J. G. Bryson, C. G. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5984.

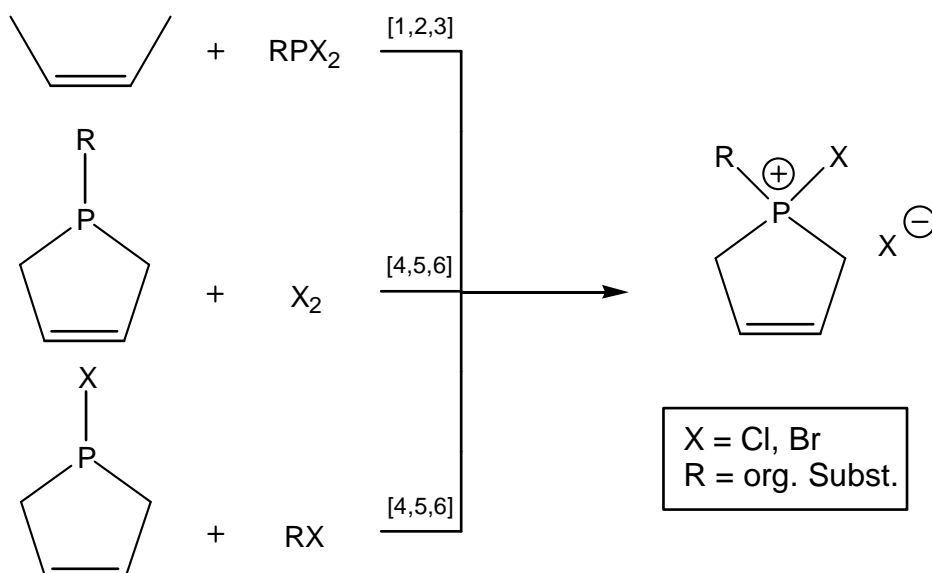
⁵ T. Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen* **1994**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, S. 116.

⁶ F. Mathey, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1969**, 269, 1066.

⁷ A. Brèque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* **1981**, 983.

Schema 9: Allgemeines Darstellungsweg für 1H-Phosphole.¹

Die benötigten Phosphoniumsalze lassen sich auf drei unterschiedliche Weisen synthetisieren (Schema 10).^{2,3,4,5,6,7}



Schema 10: Darstellung des Phosphoniumsalzes für die 1H-Phospholsynthese.

Das Gebiet der Phosphole unterlag in den letzten Jahren einer rasanten Entwicklung und mehrere Übersichtsartikel und Buchbeiträge wurden zu diesem Thema veröffentlicht.^{8,9,10,11,1}

¹ A. Brèque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* **1981**, 983.

² W. B. McCormack, *US Pat* 2663736-9, 22 Dec. **1953**.

³ W. B. McCormack, *Chem. Abstr.* **1955**, 49, 7601.

⁴ N. S. Isaacs, G. N. El-Din, *Synthesis* **1989**, 967.

⁵ L. D. Quin, S. G. Borleske, J. F. Engel, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1858.

⁶ F. Mercier, S. Holand, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1986**, 316, 271.

⁷ F. Mathey, J. P. Lampin, D. Thuvar, *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 2402.

⁸ F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 429.

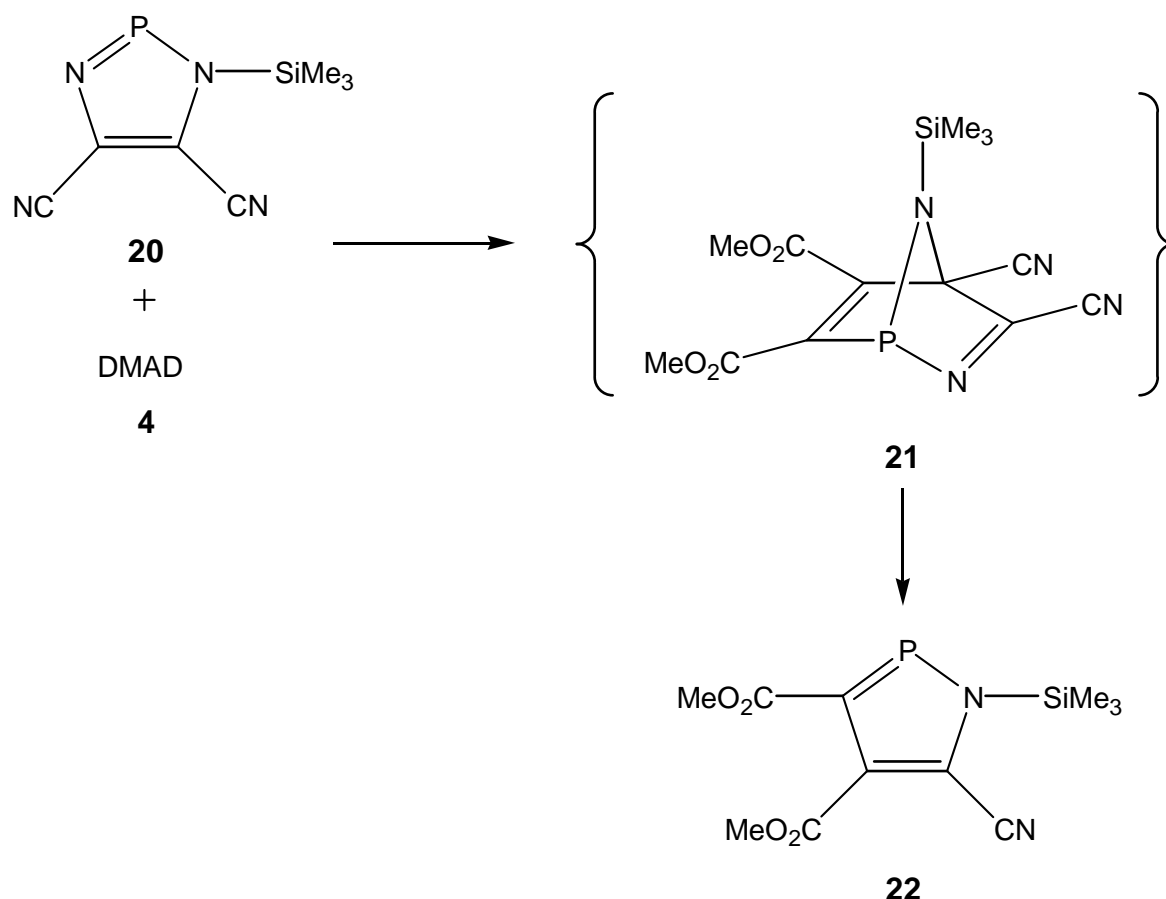
⁹ F. Mathey, Houben-Weyl, *Science of Synthesis* **2001**, Vol. 9, Cat. 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

¹⁰ L. D. Quin, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* **1996**, Vol. 3, Editor: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, Pergamon, Oxford, S. 757.

¹¹ K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy* **1998**, Wiley, Chichester, S. 203.

Die Vielzahl der Veröffentlichungen macht deutlich, welches Interesse dieses Gebiet in den letzten Jahren geweckt hat. Auf ihre Anwendung und Folgechemie soll weiter unten eingegangen werden.

Rückblickend betrachtet zeigt die Entwicklung in der Phosphol-Chemie bzw. Heterophosphol-Chemie die Tendenz, dass die einzelnen Kohlenstoffatom-Ringfragmente sukzessive gegen andere Heteroatome ersetzt und die Eigenschaften dieser neuen Heterocyclen im Hinblick auf Aromatizität, Katalyseeigenschaften etc. untersucht wurden. Dies sei am Beispiel der Synthese von 1*H*-1,2-Azaphospholen beispielhaft vorgestellt. 1*H*-1,2-Azaphosphole wurden erstmals von Schmidpeter et al.² synthetisiert; der verwendete Syntheseweg für das Derivat **22** ist in Schema 11 dargestellt.



Schema 11: Darstellung des 1*H*-1,2-Azaphospholderivates **22** nach Schmidpeter et al.²

Schmidpeter setzte das 1*H*-1,3,2-Diazaphosphol-4,5-dicarbonitril (**20**) mit Dimethylacetylenedicarboxylat (DMAD) (**4**) um, wobei dieses vermutlich in einer [4+2]-Cycloaddition

¹ F. Mathey, *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a new Domain* **2001**, Pergamon.

² K. Karaghiosoff, H. Klehr, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1986**, 119.

zum postulierten Zwischenprodukt **21** reagiert und nachfolgend **22** bildet. Dieser Vorschlag hinsichtlich der Bildung von **21** entspricht dem für 7-Azanorbornadiene, die durch [4+2]-Cycloaddition von Pyrrolderivaten¹ mit DMAD erhalten wurden.

Die ersten 2*H*-1,2-Azaphosphole **XXXV** (Abbildung 7) wurden 1997 von R. Streubel et al.² in Form ihrer Wolframkomplexe synthetisiert. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte durch [3+2]-Cycloaddition von Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen mit Dimethylacetylendicarboxylat, wobei das 1,3-Dipolsystem intermediär durch Erwärmen von 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexen³ erzeugt wurde. Die Entwicklung der 1,2-Azaphospholchemie schritt aber nicht so rasch voran, wie dies bei den Phospholen der Fall war. Dies liegt zum einen an der komplexeren Synthese der Vorstufen und zum anderen an der schlechteren Ausbeute. Des Weiteren sind funktionalisierte Derivate nur schwer darzustellen, so dass bis dato sehr wenig über die Folgechemie dieser Verbindungen bekannt ist.

Die Vielseitigkeit und somit auch die Anwendbarkeit der Phosphol-Chemie in der Industrie ist unter anderem dadurch begründet, dass durch reduktive exocyclische P,C-Bindungsspaltung das korrespondierende Anion-System, das aromatische Phospholid, synthetisiert werden kann.

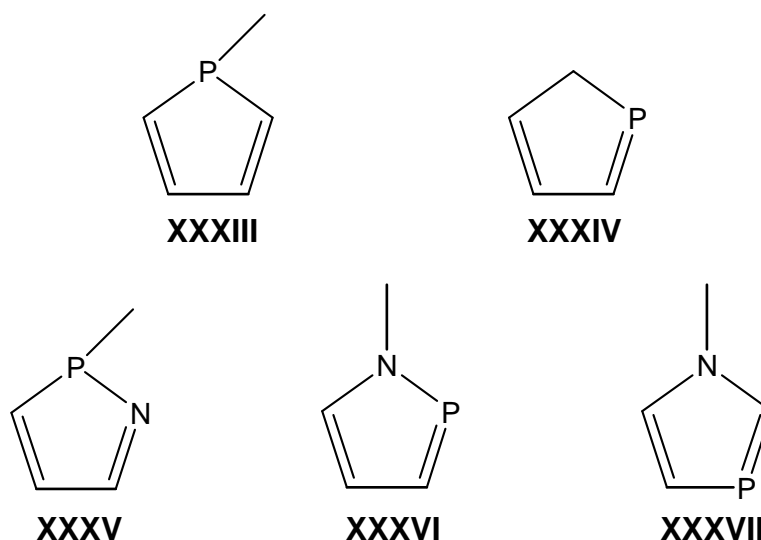


Abbildung 7: Phosphole und Azaphosphole, der Strich symbolisiert einen beliebigen Substituenten.

¹ R. M. Acheson, N. F. Elmore, *Adv. Helv. Chem.* **1978**, 23, 263.

² R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1549; *Angew Chem Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1492.

³ R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 115; *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 80.

2*H*-Phosphole (**XXXIV**) selbst besitzen keinen aromatischen Charakter. Sie verhalten sich wie andere Systeme, die einen $\sigma^2\lambda^3$ -Phosphor aufweisen.¹ Im Gegensatz dazu, weisen die Azaphosphole des Typs **XXXVI** und **XXXVII** eine Aromatizität auf, die ihren stickstoffanalogen Verbindungen ähnelt.^{1,2} Ob es sich bei den 1*H*-Phospholen (**XXXIII**) um ein aromatisches System handelt war lange Gegenstand der Diskussion.^{3,4} Heute ist allgemein akzeptiert, dass dieses System schwach aromatischen Charakter hat. Das liegt vor allem daran, dass neben der intrinsischen Eigenschaft des Phosphors auch die 3p-Orbitale größer und diffuser sind, außerdem ist der Phosphor pyramidal koordiniert, so dass das freie Elektronenpaar eine geringere Überlappung mit den π -Elektronensystem hat und so sich nur wenig an der Elektronendelokalisation beteiligt.

In neueren Arbeiten^{5,6,7,8,9} wird jedoch berichtet, dass verwandte Ringsysteme eine erhöhte Aromatizität erlangen können, wenn sperrige Substituenten am Phosphor^{10,11} und elektronenziehende Gruppen am Kohlenstoff eingeführt werden.¹² Dies hat insgesamt eine zunehmende Planarisierung des Phosphors zur Folge.¹³

¹ M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry in Phosphorus Chemistry* **1990**, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, Deutschland.

² A. Schmidpeter, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* **1996**, Vol. 3, A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, Eds., Pergamon: Oxford, U.K., S. 709.

³ W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 262; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 272.

⁴ K. Mislow, J. D. Andose, A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6904.

⁵ V. L. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley: New York, 1994.

⁶ C. W. Bird, *Tetrahedron* **1985**, 41, 1409.

⁷ P. v. R. Schleyer, K. P. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 332; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 332.

⁸ P. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317.

⁹ A. Dransfeld, L. Nyulászi, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4413.

¹⁰ L. D. Quinn, G. Keglevich, A. S. Ionkin, R. Kalgutkar, G. Szalontai, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, 109-110, 433.

¹¹ G. Keglevich, Z. Böcskei, G. Keserü, K. Ujszászi, L. D. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5095.

¹² G. Jochem, H. Nöth, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1083.

¹³ F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, P. Hunable, J. F. Nixon, L. Nyulászi, E. Niecke, V. Thelen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1139, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1083.

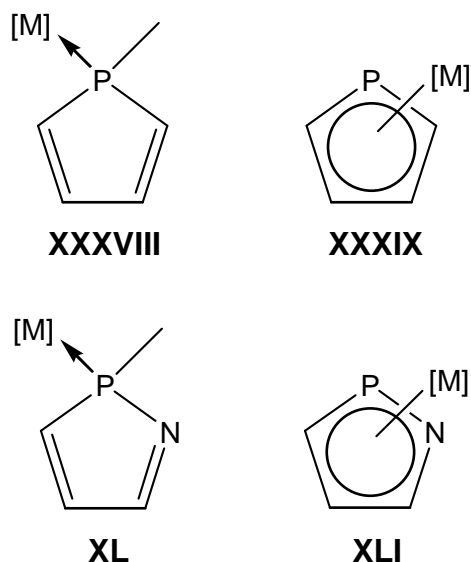


Abbildung 8: Komplexe neutraler und anionischer 1H-Phosphole und 2H-1,2-Azaphosphole.

Zum einen rechtfertigt das große Synthesepotential der η^1 -Phosphole¹ (**XXXVIII**) und der η^5 -Phospholid-Metallkomplexe^{2,3} (**XXXIX**) das Interesse an der Chemie und Synthese von 2H-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexen^{4,5}, da aus ihnen möglicherweise die unkoordinierten 2H-1,2-Azaphosphole (**XXXV**) und somit eventuell auch die η^5 -1,2-Azaphospholid-Metallkomplexe **XLI** synthetisiert werden können (Abbildung 8). Zum anderen rücken in der letzten Zeit durch die verstärkte Suche nach Anwendungen von Heterocyclen die Phosphor-Heterocyclen immer mehr ins Zentrum der phosphororganischen Forschung. Aus der Vielzahl von aktuellen anwendungsorientierten Gebieten, seien hier „Molekulare Materialien“ und die Katalyse genannt. Als Beispiel für potentielle „Molekulare Materialien“ können vor allem Polymere und Oligomere genannt werden, die in letzter Zeit aus unterschiedlichen Phosphorverbindungen, wie z.B. Polyphosphaalkene⁶ (mit Molekulargewichten bis zu 10500 units), Oligophosphirene⁷ und Oligophosphole⁸ synthetisiert wurden. Im Hinblick auf die Katalyse sind ungesättigte P-Heterocylen, wie z.B. BIPNOR, NORBOS etc. zu nennen, die in letzter Zeit als Kokatalysatoren für industrielle Prozesse zunehmendes Interesse gefunden

¹ F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 429.

² J. F. Nixon, F. Mathey, K. B. Dillon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, U.K., 1998, S. 203.

³ F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137,1.

⁴ B. Cornils, W. A. Hermann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds* **1996**, VCH, Weinheim.

⁵ R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1549; *Angew Chem Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1492.

⁶ V. A. Wright, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2495; *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 2389.

⁷ N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1293; *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 1253.

⁸ E. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1214; *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1158.

haben.^{1,2,3,4} Dies zeigt natürlich auch auf, wieso verwandte Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen von Interesse sein könnten.

¹ B. Cornils, W. A. Hermann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds* **1996**, VCH, Weinheim.

² U. Rohde, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 158; *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 218.

³ D. Neibecker, R. Reau, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 279.

⁴ S. Levlièvre, F. Mercier, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3531.

2 Aufgabenstellung

Wichtige Ziele dieser experimentell orientierten Arbeit waren:

- Synthese stabiler Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe, wobei die Stabilisierung dieser hochreaktiven Spezies durch die Verwendung von Nitrilen mit sterisch anspruchsvollen und/oder gut donierenden Nitrilsubstituenten erfolgen sollte.
- Synthese funktionaler Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexe zwecks Aufbau funktionaler 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexe.
- Synthese und Reaktionsstudien von 2*H*-1,2-Azaphospholen und deren Komplexen.

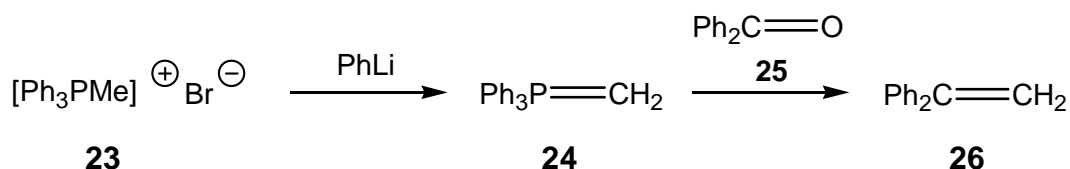
3 Theoretischer Teil

3.1 Darstellung sterisch anspruchsvoller und/oder nukleophiler Nitrile

Da aufgrund der Beobachtungen von Schmidpeter et al.¹ zu Thiooxophosphanen (siehe Seite 3) und der experimentellen Untersuchungen von H. Wilkens² zu Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen der begründete Verdacht bestand, dass die Verwendung von besonders nukleophilen Nitril-Donoren zur Erzeugung stabiler Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen führen würde, wurden zu Beginn der Arbeit eine Reihe von Carbonitrilen synthetisiert, die geeignet erschienen. Diese Derivate wurden zudem unter den Gesichtspunkten einer möglichen kinetischen Produktstabilisierung ausgewählt.

3.1.1 Darstellung neuartiger Wittig-Yladderivate des Typs $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{R})\text{CN}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{SiPh}_3, \text{SiMe}_2\text{iPr}$)

Wittig-Ylide wurden – zwar nicht als solche erkannt – erstmals von Michaelis et al. synthetisiert.³ Aber erst 50 bis 60 Jahre später fanden Acness, Ramirez und Dershowitz heraus, dass es sich bei der Beobachtung von Michaelis tatsächlich um Ylide handelte, da Michaelis eine falsche Struktur postuliert hatte.^{4,5} 1919 führten Staudinger und Meyer erstmals eine sogenannte Wittig-Reaktion durch, ohne jedoch ihr synthetisches Potential zu erkennen.^{6,7} Erst 1949 wurde die Forschung an den Yliden durch G. Wittig wieder aufgenommen.⁸ Er beobachtete die Bildung von Trimethylphosphoniummethyloid (**24**) durch die Umsetzung von Tetramethylphosphonium-Bromid mit Phenyllithium. Vier Jahre später beobachtete Wittig die Bildung des Alkens **26**, als er das Ylid **24** mit Benzophenon (**25**) umsetzte (Schema 12).



Schema 12: Erstes Beispiel der Bildung und Weiterreaktion eines Wittig-Ylides.⁸

¹ G. Jochem, A. Schmidpeter, F. Kulzer, S. Dick, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1207.

² R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1492.

³ A. Michaelis, H. V. Gimborn, *Ber.* **1894**, 27, 272.

⁴ G. Acness, *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 638.

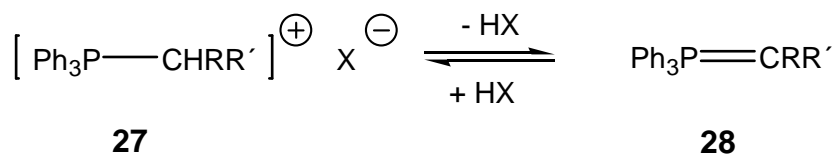
⁵ F. Ramirez, S. J. Dershowitz, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 41.

⁶ H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 619.

⁷ H. Staudinger, B. Braunholtz, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 897.

⁸ G. Wittig, M. Rieber, *Lieb. Ann. Chem.* **1949**, 562, 177.

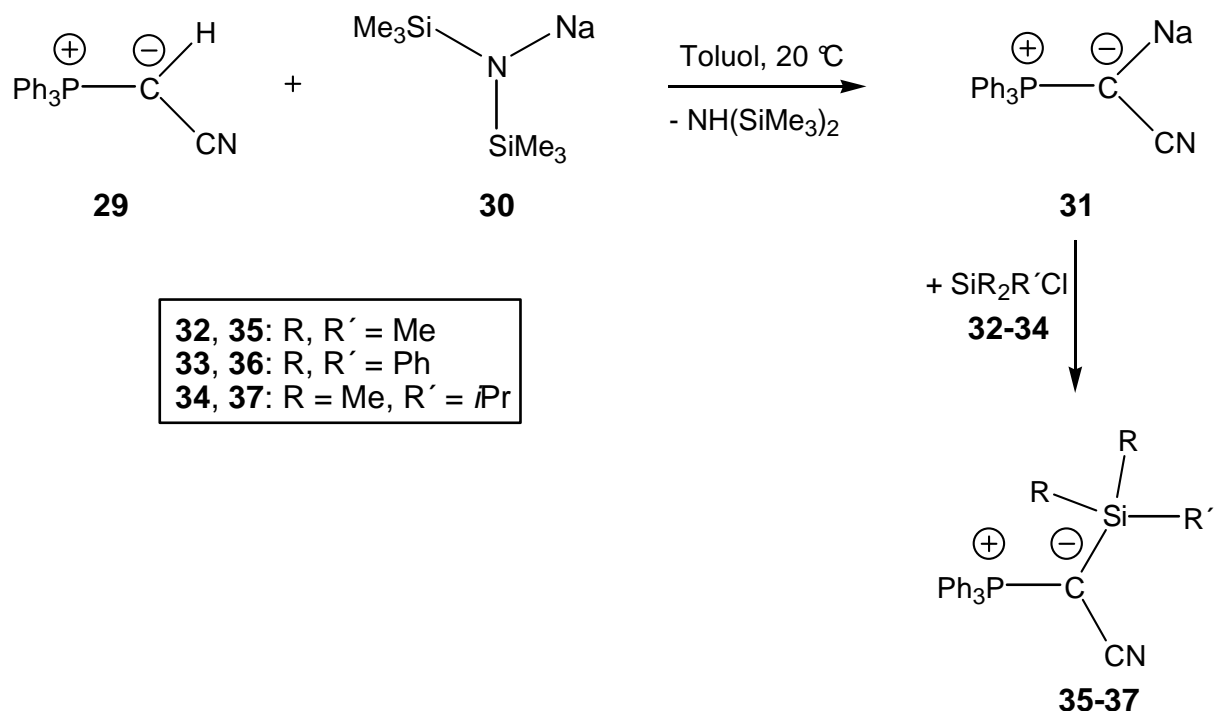
Im Allgemeinen werden Wittig-Ylide durch die Deprotonierung von Phosphonium-Salzen hergestellt (Schema 13).^{1,2}



Schema 13: Allgemeine Darstellung von Wittig-Yliden.^{1,2}

Die Deprotonierung kann mit verschiedenen Basen, wie z.B. Natriumbis(trimethylsilyl)amid^{3,4} erfolgen.⁵ Bestmann zeigte, dass verschiedenartig substituierte Wittig-Ylide auch über die Deprotonierung/Metallierung von Wittig-Yliden und nachfolgender Reaktion mit Elektrophilen erzeugt werden können (Schema 14).⁶

Dieser Weg wurde auch in der vorliegenden Arbeit zur Synthese der neuen Derivate **36-37** genutzt, um erheblich sperrigere Gruppen als die Trimethylsilyl-Gruppe, wie z.B. die Triphenylsilyl-Gruppe einzuführen (Schema 14).



Schema 14: Darstellung von C-Tri(organyl)silyl-substituierten Wittig-Yliden **35-37**.

¹ H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 58.

² H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 609.

³ U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1540.

⁴ C. R. Krüger, H. Niederprüm, *Inorg. Synth.* **1966**, 8, 15.

⁵ H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1694.

⁶ H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 79.

Die NMR-spektroskopischen Daten der neu dargestellten Verbindungen **36-37** weisen keine Besonderheiten im Vergleich mit der literaturbekannten Verbindung **35**¹ auf. Die Kohlenstoff-Resonanz der Nitrilgruppe² und der Ylid-Funktion stimmt mit den in der Literatur bekannten Werten anderer Derivate^{3,4} recht gut überein; auch die Resonanz der Phosphor-Kerne liegt im üblichen Bereich solcher Verbindungen (Tabelle 2).

Tabelle 2: Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **35-37**, Protonen entkoppelte Spektren, gemessen in CDCl₃.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] (-CN)	$^2J_{\text{PC}}$ [Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] (P=C)	$^1J_{\text{PC}}$ [Hz]
35 ¹	25.9	132.5	2.8	1.0	100.2
36	28.3	136.2	4.9	-2.5	130.4
37	26.4	128.8	--	-2.7	98.9

Interessant ist auch Verbindung **31**. Die Farbe der Reaktionslösung (gelb) sowie das Signal (³¹P-NMR: 2.5 ppm) sind Charakteristika der Zwischenstufe **31**, die von Bestmann et al. isoliert wurde.¹

3.1.2 Darstellung neuer *N*-Cyano- σ^4,λ^5 -phosphazenderivate des Typs R₃PNCN (R = Ph, NEt₂, NMe₂, Pip)

Iminophosphorane des Typs R₃PNR', die allgemein auch als Phosphazenderivate bekannt sind, wurden erstmals von Staudinger et al.^{5,6,7} dargestellt. Der von Staudinger vorgestellte Weg nutzt die Reaktion von Azidverbindungen mit *tert.*-Phosphanen, die unter Stickstoffabspaltung zum entsprechenden Iminophosphoran (λ^5 -Phosphazen) führt (Schema 15).

¹ H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 79.

² M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2002**, Thieme Verlag, Stuttgart.

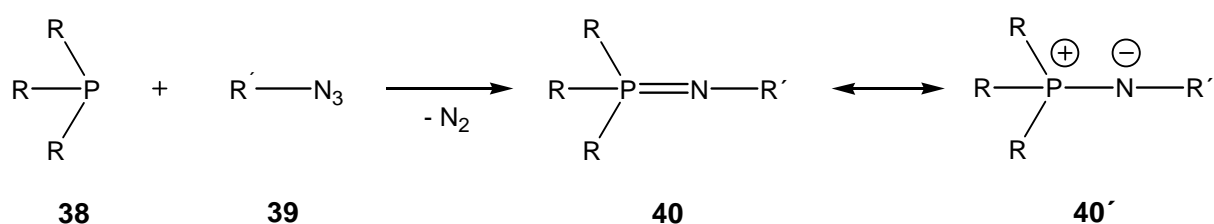
³ G. P. Schiemenz, H. Engelhard, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 578.

⁴ E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 1723-1729.

⁵ H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 619.

⁶ H. Staudinger, B. Braunholtz, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 897.

⁷ H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 4, 861.



Schema 15: Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{PNR}'$ nach Staudinger et al.^{1,2,3}

Da in der vorliegenden Arbeit N -Cyano- σ^4, λ^5 -phosphazenderivate des Typs R_3PNCN verwendet werden sollten, war es sinnvoll andere Synthesewege zu beschreiten, da Cyanazid hochexplosiv ist. Gerade diese Gruppe von Nitrilderivaten des Typs R_3PNCN könnten aufgrund ihrer sterisch anspruchsvollen Substituenten und ihrer sehr guten Donorfähigkeit zur Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes beitragen. Diese Schlussfolgerung drängt sich auf, wenn man sich die Ergebnisse einer theoretischen Untersuchung zu Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen vor Augen führt.⁴

In dieser Arbeit wurde daher versucht, auf drei unterschiedlichen Wegen, Iminophosphorane darzustellen, wobei sich, je nach Phosphor-Substituent, einige Wege als ungeeignet herausstellten.

Das Derivat **44**, welches nach einer neueren Vorschrift⁵ über das Cyanazid dargestellt wird, wurde hier jedoch nach einem ungefährlicheren Weg, der erstmals von Bittner et al.⁶ vorgestellt wurde, synthetisiert (siehe Schema 16).

¹ H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 619.

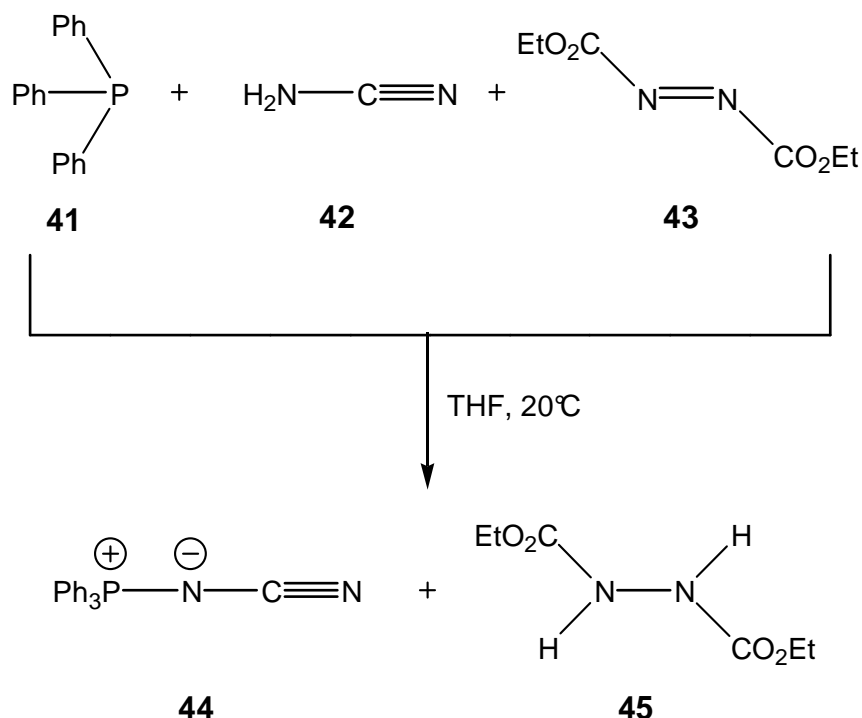
² H. Staudinger, B. Braunholtz, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 897.

³ H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 4, 861.

⁴ W. Schoeller, R. Streubel, *unveröffentlichte Ergebnisse*.

⁵ N. Inguimbert, L. Jäger, M. Taillefer, H.-J. Cristau, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 257.

⁶ S. Bittner, M. Pomerantz, Y. Assaf, P. Krief, S. Xi, M. K. Witczak, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1.

Schema 16: Darstellung von Ph_3PNCN .¹

Über den Mechanismus dieser Reaktion von Triphenylphosphan (**41**), Cyanamid (**42**) und Diazodicarboxylat **43** ist nichts genaueres bekannt. Die Reaktion liefert Derivat **44** in guten Ausbeuten (ca. 80 %), während die Umsetzung von Triphenylphosphan mit Cyanazid quantitativ verläuft.¹

Ungeeignet erwies sich dieser Weg für die Darstellung *P*-Diorganylamino-substituierter Iminophosphorane. Zur Darstellung solcher Derivate wurden hier zwei unterschiedliche Methoden angewandt.

Die erste Methode beruht auf einer in der Literatur^{2,3,4,5} weit verbreiteten Reaktion, wobei $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ mit Trimethylsilylazid zum entsprechenden Iminophosphoran **48** umgesetzt wird. Mit Bromcyan gelangte man dann, allerdings in schlechten Ausbeuten (< 8 %), zum Iminophosphoran **50** (Schema 17).

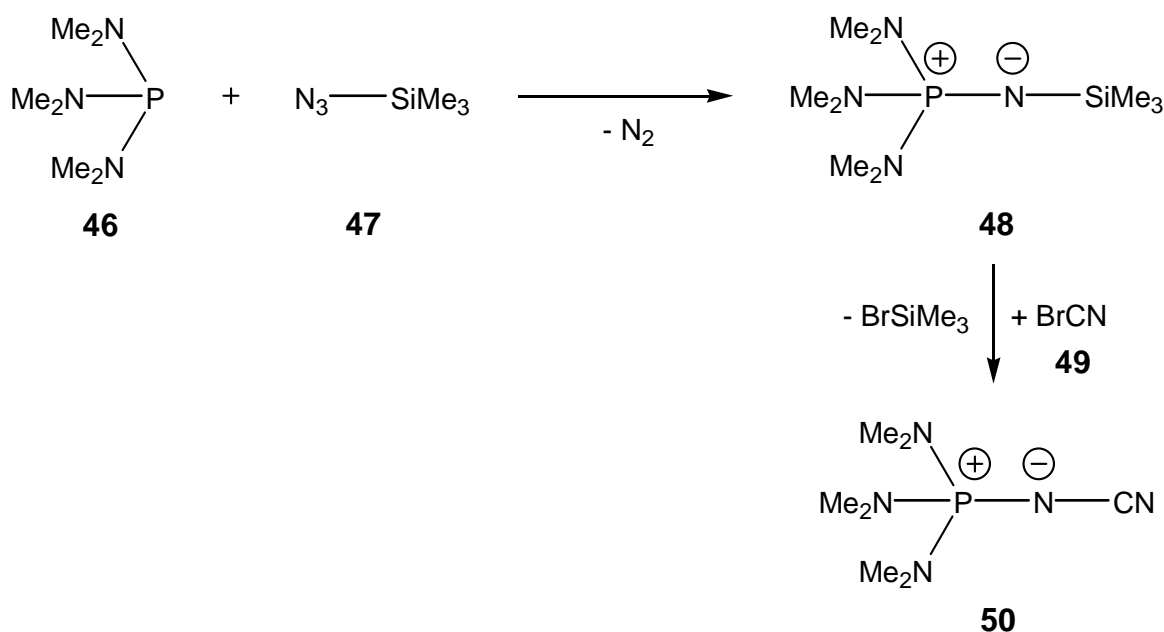
¹ N. Inguibert, L. Jäger, M. Taillefer, H.-J. Cristau, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 257.

² H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1000.

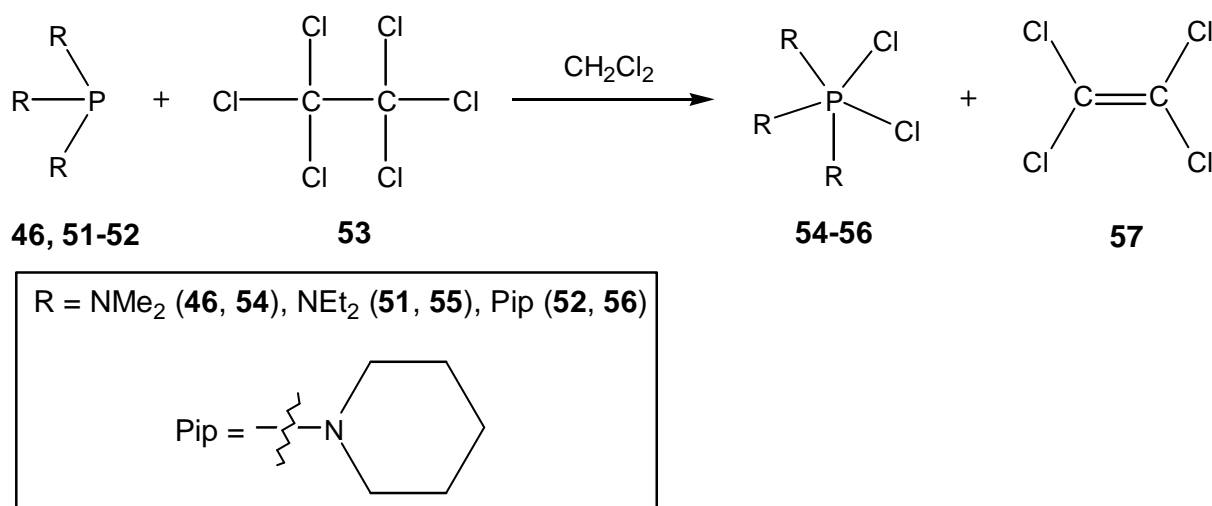
³ H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 595.

⁴ H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1084.

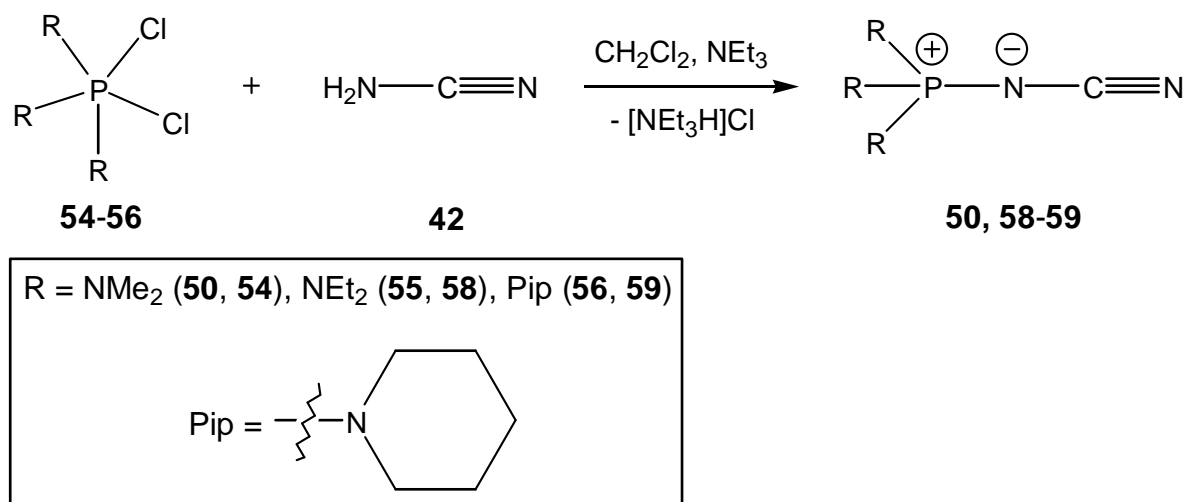
⁵ W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 295.

Schema 17: Darstellung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNCN}$ (**50**).

Erfolgreicher verlief hier die Darstellung der *P*-Diorganylamino-substituierten Iminophosphorane über eine durch Kirsanov^{1,2} bekanntgewordene Route. Die entsprechenden Phosphane **46**, **51-52** wurden mit Hexachloroethan (**53**) zu den entsprechenden literaturbekannten^{3,4,5,6} Tris(diorganylamino)dichlorophosphanen **54-56** und **57** umgesetzt (Schema 19).

Schema 18: Darstellung von $(\text{R}_2\text{N})_3\text{PCl}_2$ **54-56**.^{3, 4, 5, 6}¹ A. V. Kirsanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim Nauk* **1950**, 426..² G. I. Derkach, I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, V. I. Shevchenko, A. S. Shtepanek, *Phosphazo Compounds* **1965**, Naukova, Dumka, Kiev.³ R. Appel, H. Schoeler, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2382.⁴ R. Appel, L. Willms, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1057.⁵ A. M. Pinchuk, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1975**, *45*, 1015.⁶ A. P. Marchenko, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1978**, *48*, 501.

Die so erhaltenen literaturbekannten Dichlorphosphorane **54-56** wurden mit Cyanamid **42** in Gegenwart einer Base (Triethylamin) umgesetzt; man kam so in guten Ausbeuten zu den Iminophosphiranen **50**,^{1,2} **58-59**, wobei die Verbindungen **58** und **59** nicht literaturbekannt waren (Schema 19).



Schema 19: Darstellung von (R₂N)₃PNCN.

Die NMR-spektroskopischen Daten der neu dargestellten Verbindungen **58** und **59** weisen keine Besonderheiten auf. Die Kohlenstoff-Resonanz der Nitrilgruppe stimmt mit den Werten³ anderer literaturbekannter Derivate^{1,4,5} recht gut überein; auch die Resonanz der Phosphor-Kerne liegt im üblichen Bereich solcher Verbindungen (Tabelle 3).

Tabelle 3: Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **50** und **58-59**, Protonen entkoppelte Spektren, gemessen in CDCl₃.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] (-CN)	$^2J_{\text{PC}}$ [Hz]
44	25.2 (25.1 ⁴)	118.2 (118.7 ⁷)	--
50	34.9*	118.3*	--
58	32.8	117.8	6.3
59	28.9	119.2	--

* Keine spektroskopische Daten in der Literatur^{1,5} angegeben.

¹ Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, 37, 437.

² H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 635.

³ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2002**, Thieme Verlag, Stuttgart.

⁴ S. Bittner, M. Pomerantz, Y. Assaf, P. Krief, S. Xi, M. K. Witczak, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1.

⁵ R. A. Mitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6297.

3.1.3 Darstellung C-CR-substituierter nukleophiler Nitrilderivate

Um den elektronischen Einfluss von Nitrilen zur Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexes zu untersuchen, wurde folgendes Nitril nach der literaturbekannten Vorschrift synthetisiert: *N*''-Cyano-*N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin¹ (**60**). Ob ein sterisch anspruchsvolles Nitril in der Lage ist den 1,3-Dipol zu stabilisieren sollte durch Verwendung des 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril² (**61**) untersucht werden, Tris(trimethylsilyl)acetonitril wurde nicht gewählt, da das Produkt nicht rein dargestellt werden kann. Es fällt immer als ein untrennbares Gemisch an³.

¹ E. Allenstein, P. Quis, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2918.

² H. Emde, G. Simchen, *Synthesis* **1977**, 636.

³ H. Emde, G. Simchen, *Synthesis* **1977**, 636.

3.2 Versuche zur Stabilisierung von Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexen durch Reaktion von Komplexen 3c, 15 mit den Nitrilderivaten 35-37, 44, 54, 58-61 (Zweikomponentenreaktionen)

Zur Stabilisierung und/oder Isolierung von reaktiven Zwischenstufen in der Chemie gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum einen können Reaktionen bei möglichst tiefen Temperaturen durchgeführt werden, so dass die Zwischenstufen gar nicht oder nicht so schnell weiter reagieren können und ein Studium ihrer Eigenschaften in situ ermöglicht wird. Eine verwandte Möglichkeit ist die Matrixisolation¹ von Zwischenstufen. Das reaktive Teilchen wird in eine Matrix (Umgebung) z.B. aus Edelgas bei sehr tiefen Temperaturen „eingebettet“. Durch diese Einbettung wird eine Weiterreaktion vermieden und analytische Daten können gesammelt werden. Diese Methoden haben den Vorteil, dass keine Derivatisierung oder sonstiger Austausch von Substituenten vorgenommen werden muss, d.h. Stammsysteme untersucht werden können. Der Nachteil bei beiden Möglichkeiten ist allerdings, dass einige Reaktionen eine gewisse Temperatur benötigen um zu starten (Aktivierungsenergie), so dass die Reaktion nicht bei beliebig niedrigen Temperaturen durchgeführt werden kann. Eine weitere Methode zum Nachweis von reaktiven Zwischenstufen kann durch kinetische Messungen einer Reaktion erfolgen. Reaktionsordnung, Konkurrenz von Folge- und Rückreaktion können so Aufschlüsse über den Mechanismus und seine Zwischenstufen geben.² Ein anderer etablierter Weg der zur Isolierung reaktiver Verbindungen führen kann, ist die Derivatisierung mit sperrigen Substituenten. Durch den erhöhten sterischen Anspruch wird eine Weiterreaktion der reaktiven Zwischenstufe kinetisch erschwert oder gar verhindert. Möglich ist auch eine elektronische Stabilisierung durch geeignete Substituenten, so dass die Reaktionsfähigkeit reduziert wird und so unter den gewählten Randbedingungen keine Folgereaktion stattfinden kann.

Im Fall der Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexe wurde schon in früheren experimentellen Untersuchungen³ gemutmaß, dass gut donierende Nitrilkomponenten vielversprechend für eine Stabilisierung sein sollen. Die höhere Stabilität von Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen die stark donierende Nitrilsubstituenten aufweisen, kann durch die Bindungssituation der beiden verschiedenen Derivate **62** und **63** verdeutlicht werden (Abbildung 7).

¹ H. E. Hallam, *Phys. Blätter* **1972**, 28, 555.

² R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 783.

³ R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 378.

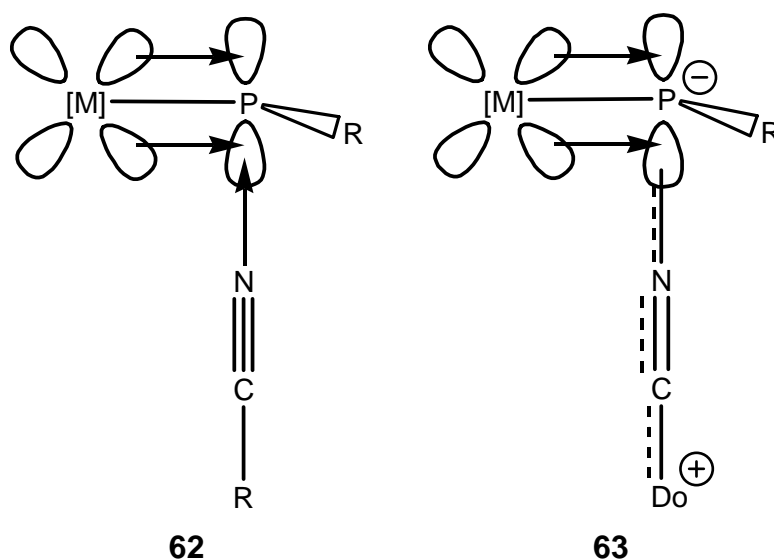


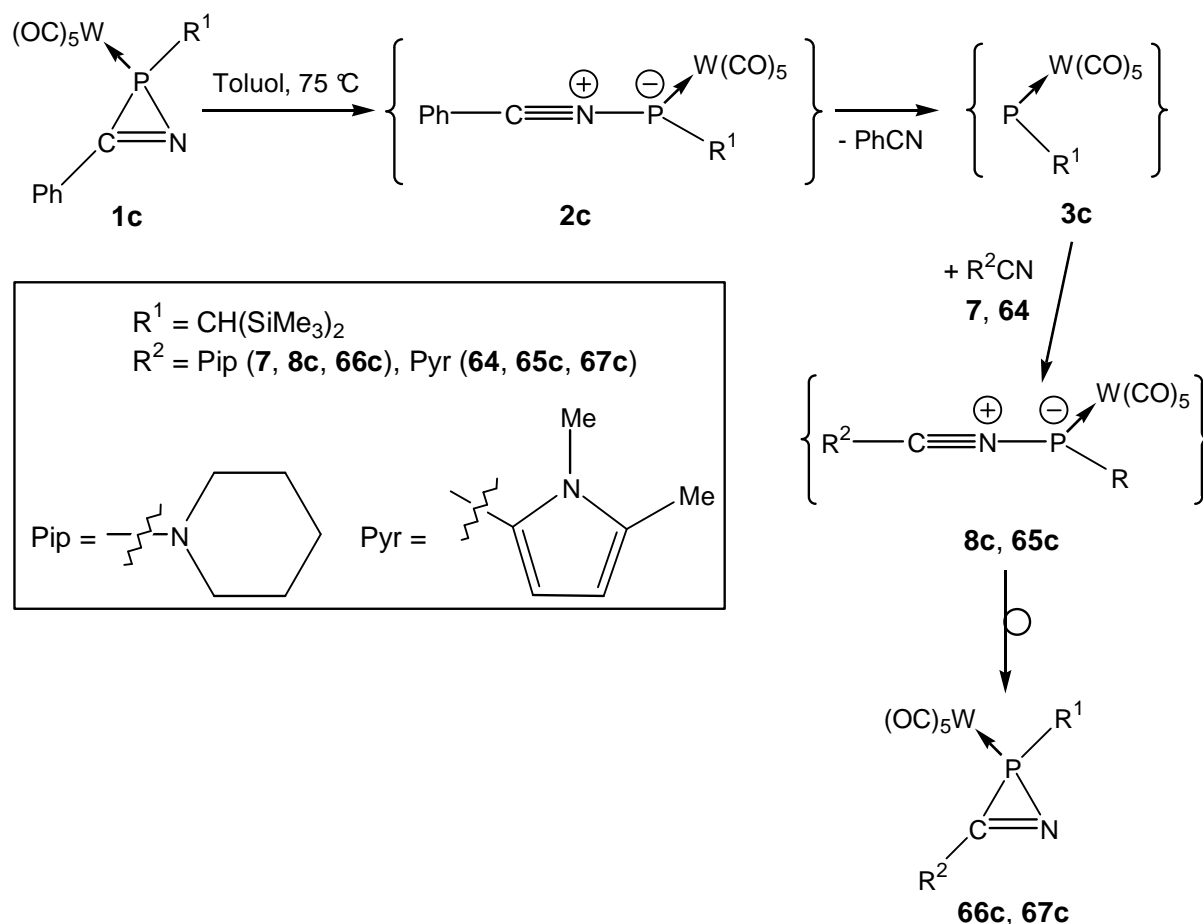
Abbildung 9: Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexe und ihre Beschreibung als Lewis-Base/Lewis-Säure-Addukt.¹

Die Bindungssituation von **62** und **63** kann als eine Art Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung angesehen werden, wobei eine Erhöhung der Donorfähigkeit des Nitrils die P-N-Bindung stärken würde, wenngleich auch eine zunehmende Schwächung der P-M-Rückbindung anzunehmen wäre.¹

3.2.1 Zweikomponentenreaktionen mit 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen als Phosphandiyl-Komplex-Precursor

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt wurde, sind 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexe in der Lage, entweder direkt durch Ringöffnung oder durch sogenannten Transylidierungsreaktion Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexe zu generieren. Diese möglichen Reaktionswege sind für den Fall der sogenannten Zweikomponentenreaktion (2*H*-Azaphosphiren-Komplex plus Nitrilderivat) in Schema 20 gezeigt, wobei auch ein erneuter Ringschluß unter 2*H*-Azaphosphiren-Komplex-Bildung am Ende erfolgen kann.

¹ A. Alijah, S. Grigoleit, R. Streubel, W. W. Schöllner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 223.



Schema 20: Allgemeiner Verlauf von 2-Komponentenreaktionen mit 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexen und Nitrilen an zwei ausgewählten Beispielen.

Dies ist bereits in zwei Fällen beobachtet worden, zum einen bei 1-Piperidinonitril¹ und zum anderen bei 2-Cyano-1,5-dimethyl-pyrrol.²

Das heißt neben der Detektierung oder Isolierung des Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexes, wäre auch die Isolierung neuer evtl. funktionalisierter 2H-Azaphosphiren-Metallkomplexe ein wünschenswertes Ergebnis.

3.2.1.1 Versuche zur Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes durch Verwendung von Nitrilen des Typs R₃C-CN

3.2.1.1.1 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril

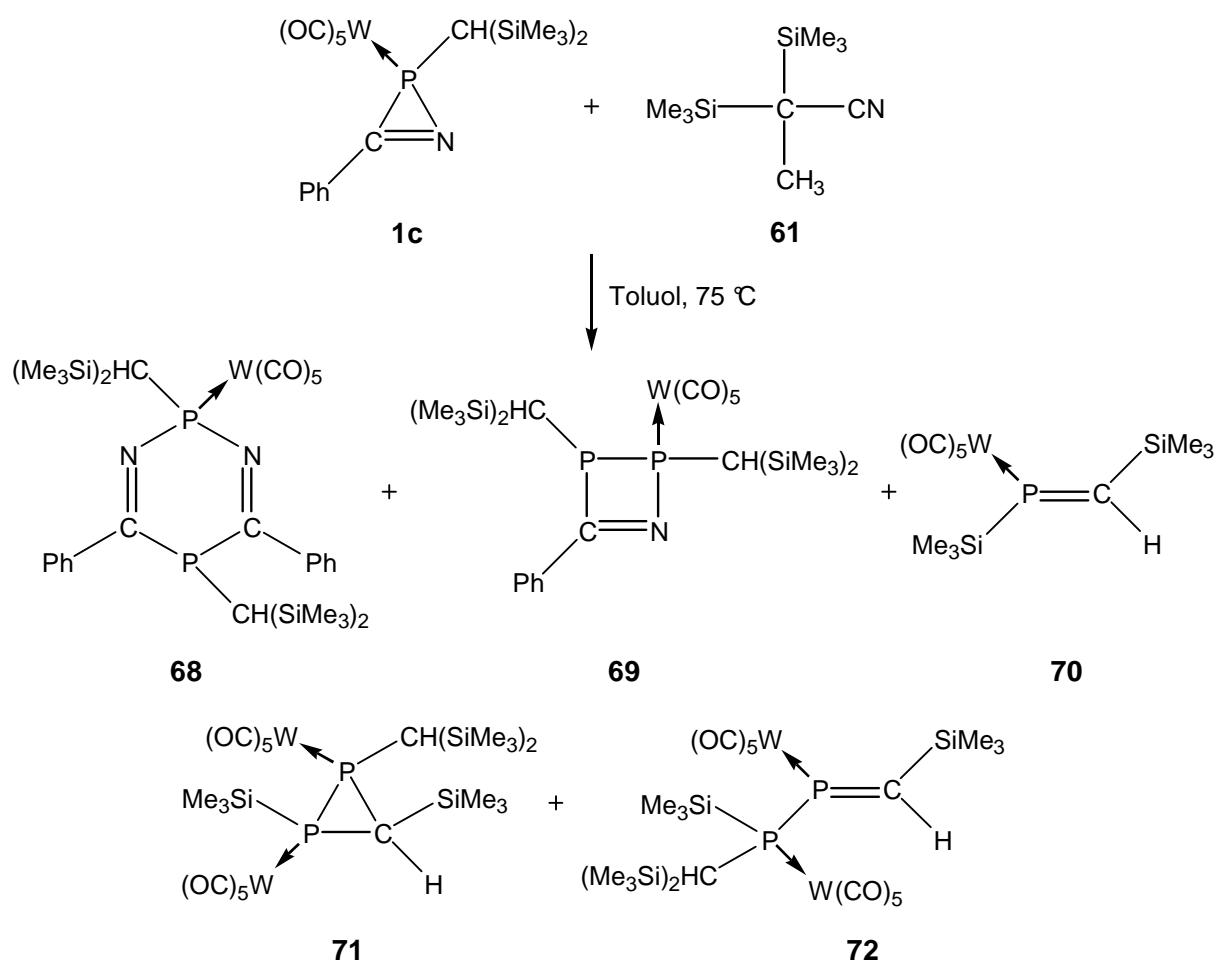
2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril kann als sterisch sehr anspruchsvolles, aber relativ schwach donierendes Nitril eingestuft werden. Insofern war nicht leicht absehbar, was in einer

¹ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1542.

² R. Streubel, N. Hoffmann, H.-M. Schiebel, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 957.

solchen Zweikomponentenreaktionen geschehen würde, da hier im Wesentlichen nur ein kinetische Stabilisierung der reaktiven Zwischenstufe erzielt werden könnte.

Die unter Standardbedingungen durchgeführte Reaktion von äquimolaren Mengen des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c** und 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril **61** zeigte keine Anzeichen einer Produktbildung an der das Nitril **61** beteiligt war. Vielmehr war der Verlauf der Reaktion dem einer Thermolyse in Toluol ohne Abfangreagenzien sehr ähnlich; diese wurde von H. Wilkens¹ im Rahmen seiner Dissertation untersucht und ist zur Zeit Teil einer weiteren Dissertation.² Die gebildeten Produkte sind in Schema 21 gezeigt, wobei die Verbindungen anhand ihrer bekannten ³¹P-NMR-Daten identifiziert wurden (Tabelle 4); die Konstitutionen der Komplexe **71** und **72** sind noch nicht endgültig gesichert.²



Schema 21: Zweikomponentenreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c** mit 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril **61**.

¹ H. Wilkens, *Dissertation 2000*, Technische Universität Braunschweig.

² E. Ionescu, *geplante Dissertation*, Universität Bonn.

Tabelle 4: ^{31}P -NMR-Daten der Produkte der Zweikomponentenreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c** mit **61**, Protonen entkoppelte Spektren.

Verbindung	Abgeschätzte prozentuale Verteilung der Produkte [%]	$\delta^{31}\text{P}^{\text{A}}$ ($^1\text{J}_{\text{WP}}$)* [ppm, Hz]	$\delta^{31}\text{P}^{\text{B}}$ ($^1\text{J}_{\text{WP}}$)* [ppm, Hz]	Abgeschätzte prozentuale Verteilung der literaturbekannten ¹ Produkte [%]	Literaturwert $\delta^{31}\text{P}^{\text{A}}$ ($^1\text{J}_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	Literaturwert $\delta^{31}\text{P}^{\text{B}}$ ($^1\text{J}_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]
68	30	79.8 (--)	-0.6 (--)	50	79.9 (266.1)	-0.6
69	30	79.9 (--)	78.1	20	79.8 (251.7) ²	78.7
70	10	294.9 (--)	--	15	295.2 (217.2) ³	--
71	15	-108.2 (--) ($^1\text{J}_{\text{PP}}$ = 137.1)	-167.3 (--) ($^1\text{J}_{\text{PP}}$ = 136.2)	0	-106.8 ($^1\text{J}_{\text{PP}}$ = 135.2) ¹	-168.0
72	15	376.6 (--) ($^1\text{J}_{\text{PP}}$ = 77.5)	114.0 (--) ($^1\text{J}_{\text{PP}}$ = 78.1)	0	360.0 ³	160.0

* Es konnten keine Phosphor-Wolfram-Kopplungen beobachtet werden.

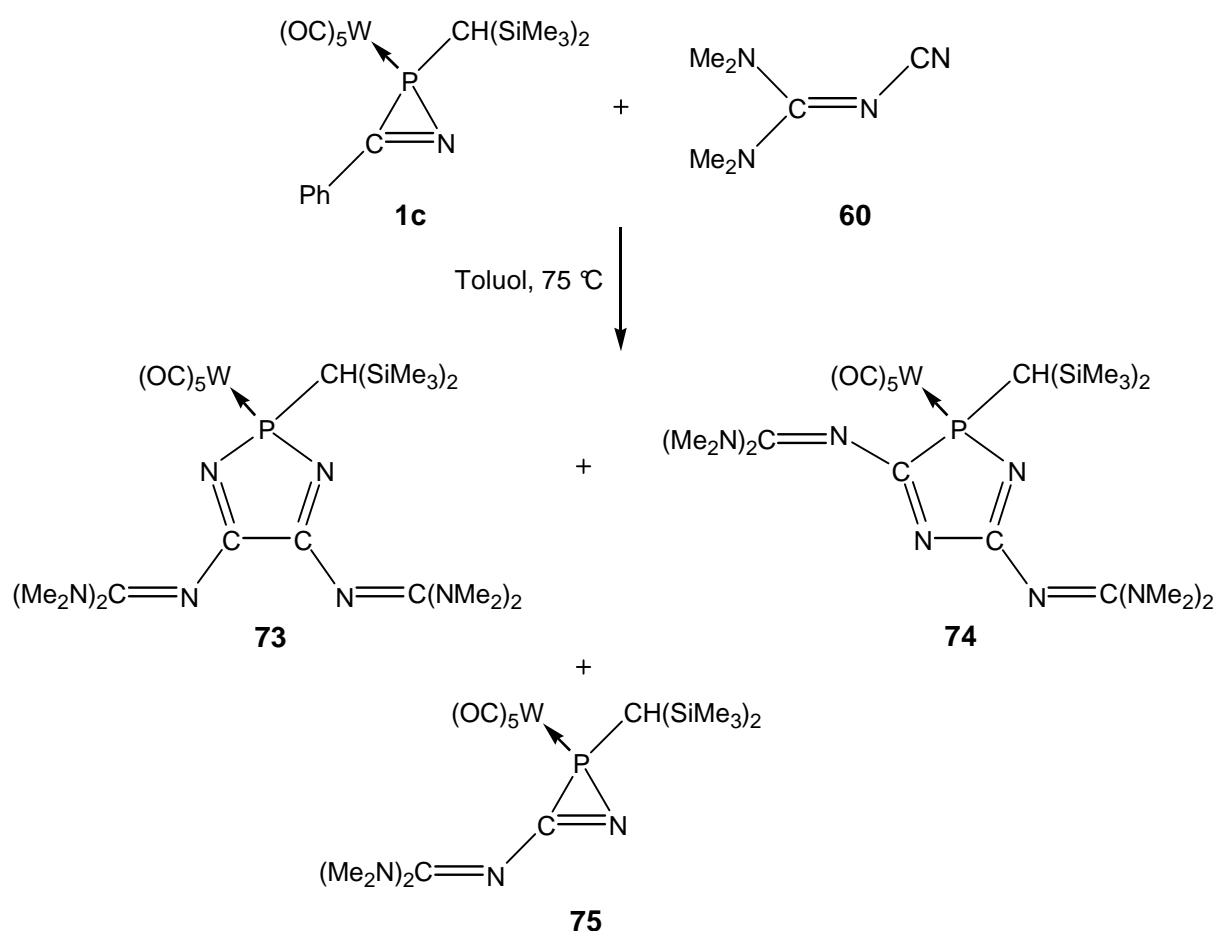
3.2.1.1.2 N''-Cyano-N,N,N',N'-Tetramethylguanidin

Ein ganz anderer Reaktionsverlauf wurde bei der Zweikomponentenreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c** mit Cyanoguanidin **60** beobachtet. Cyanoguanidin **60** kann als potenziell gut donierendes Nitril mit relativ geringem sterischen Anspruch eingestuft werden, so dass die Bildung der drei Hauptprodukte **73-75** nicht allzu sehr überrascht, wenngleich die Identität der vorgeschlagenen Komplexe nicht weiter abgesichert werden konnte (Schema 22).

¹ E. Ionescu, *geplante Dissertation*, Universität Bonn.

² E. Ionescu, P. G. Jones, R. Sreubel, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **2002**, 2204.

³ H. Wilkens, *Dissertation 2000*, Technische Universität Braunschweig.

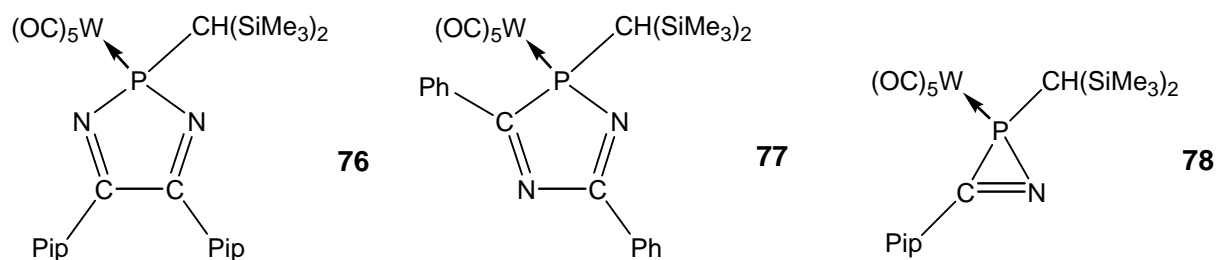


Schema 22: Zweikomponentenreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **1c** mit N''-Cyano-N,N,N',N'-tetramethylguanidin (**60**).

Die Zuordnung der Verbindungen erfolgte nur anhand ihrer ^{31}P -NMR Daten (Tabelle 5), die mit denen der literaturbekannten¹ bekannten Verbindungen **76-78** recht gut übereinstimmt, wenngleich **73-75** zu höherem Feld verschobene Resonanzen aufweisen. Dies kann auf die gut donierenden Substituenten der Heterocyclen zurückgeführt werden.

¹ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4,1542.

Tabelle 5: ^{31}P -NMR-Daten der Hauptprodukte der Zweikomponentenreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **1c** mit *N*''-Cyano-*N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**60**), Protonen entkoppelte Spektren.



Verbindung	Abgeschätzte prozentuale Verteilung der Produkte [%]	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]
73	40	103.3 (--)*	76¹	133.2 (264.3)
74	40	86.4 (--)*	77¹	110.6 (227.9)
75	20	-50.9 (--)*	78¹	-70.3 (292.9)

* Aufgrund der schlechten Qualität der Spektren konnten keine Phosphor-Wolfram-Kopplungen beobachtet werden.

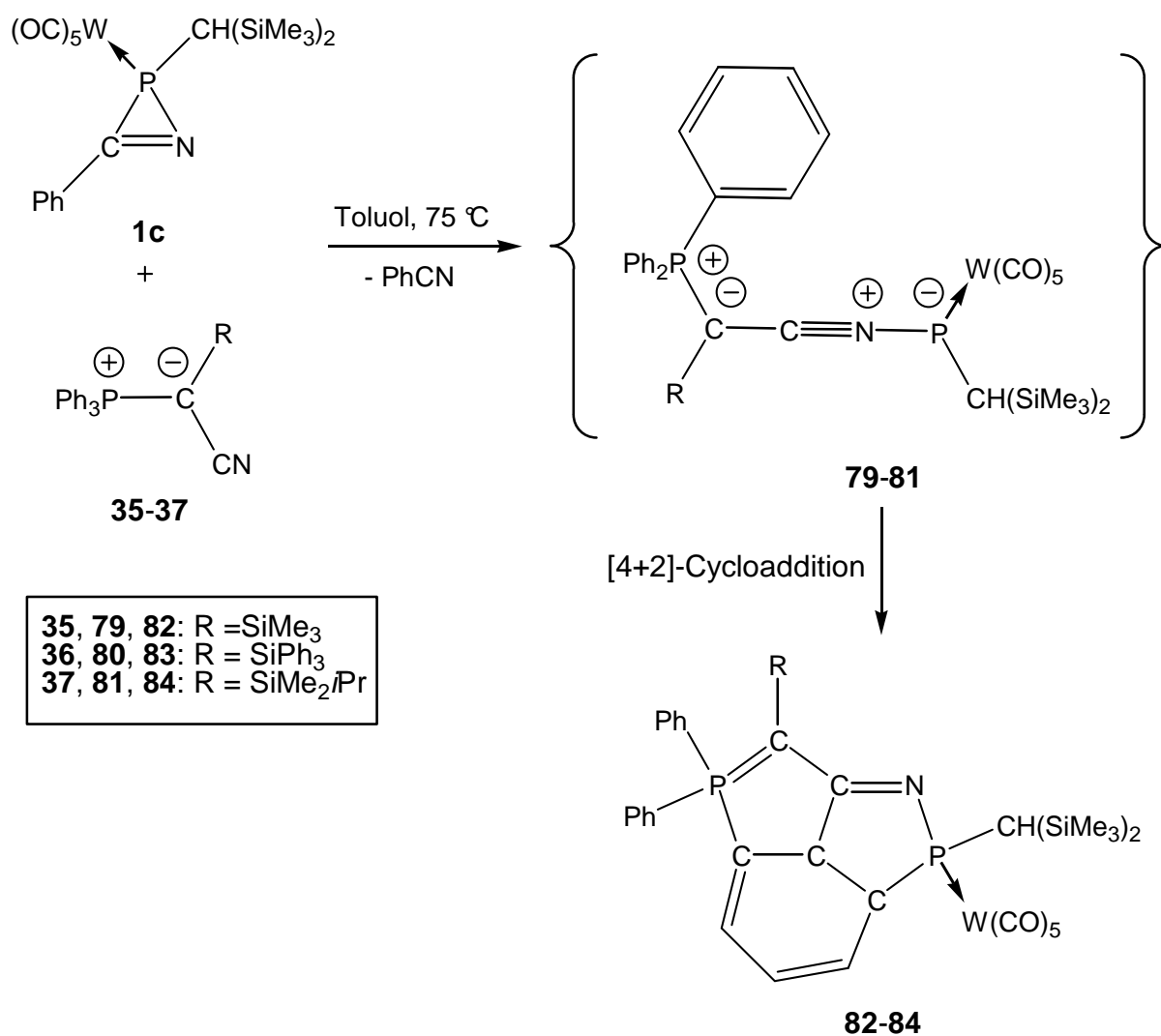
3.2.1.1.3 Wittig-Ylinderivate des Typs $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{R})\text{CN}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3, \text{SiPh}_3, \text{SiMe}_2\text{iPr}$)

Vielversprechende Kandidaten zur Stabilisierung des hier untersuchten 1,3-Dipolsystems könnten, aus bereits oben erwähnten Gründen, solche Wittig-Ylinderivate sein, welche über eine Nitrilfunktion am Ylid-Kohlenstoffatom verfügen. Überraschenderweise erhielt man durch Erwärmen des 2*H*-Azaphosphiren-Komplexes² **1c** in Toluol in Gegenwart der Wittig-Ylinderivate **35**³ und **36-37** hochdiastereoselektiv die neuen Tricyclen **82-84**, deren Bildung durch eine [4+2]-Cycloaddition der intermediär gebildeten 1,3-Dipole **79-81** an eine Phenylgruppe der Triphenylphosphonio-Gruppe erklärt werden kann (Schema 27).

¹ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1542.

² R. Streubel, A. Ostrowski, S. Priemer, U. Rohde, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 257.

³ H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 79.

Schema 23: Überraschende Bildung der Tricyclen **82-84**.

In allen Fällen zeigte die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zwar Bildung und Abnahme eines weiteren Produktes im Verlauf der Reaktion ($\delta = 22.3$ ppm (d, $J_{PP} = 10.8$ Hz, $^1J_{WP} = 243.9$ Hz) und -0.7 ppm (d)), dieses Produkt konnte aufgrund seines geringen Anteils jedoch nicht weiter charakterisiert werden. Die Bildung dieses Produktes ist bei allen verwendeten Silyl-substituierten Derivaten **35-37** zu beobachten. Diese Reaktionen verliefen glatt zu den Tricyclen **82-84**, eine Isolierung der Komplexe **83** und **84** gelang jedoch nicht, da sich die Komplexe auf der Chromatographiesäule zersetzten. Auch im Falle des Wasserstoff-substituierten Wittig-Ylides **29** konnte die Bildung des oben erwähnten Zwischenproduktes festgestellt werden ($\delta = 22.3$ ppm (d, $J_{PP} = 10.8$ Hz, $^1J_{WP} = 243.6$ Hz) und -0.6 ppm (d)), wobei dort die Folgereaktion unselektiv ist und nicht zum Tricyclus führt. Die hier vorgestellten Resultate sind bemerkenswert, da kürzlich erste Beispiele für Reaktionen anderer Benzolderivate mit μ^1 - und μ^2 -Phosphiniden-Komplexen berichtet wurden. Während im ersten Fall ein

[5]-Metacyclophan¹ als 4π -Cycloadditionskomponente² reagierte, nahm im zweiten Fall die Phenylgruppe von Benzonitril an einer komplizierten Reaktionsabfolge von C-H-Aktivierung und Cyclisierung teil,³ wobei das aromatische 6π -Elektronensystem jedoch intakt blieb.

Die Konstitution des Komplexes **82** folgt zweifelsfrei aus den NMR- und MS-Daten; weiterhin wurde die Molekülstruktur im Festkörper (Abbildung 10) durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

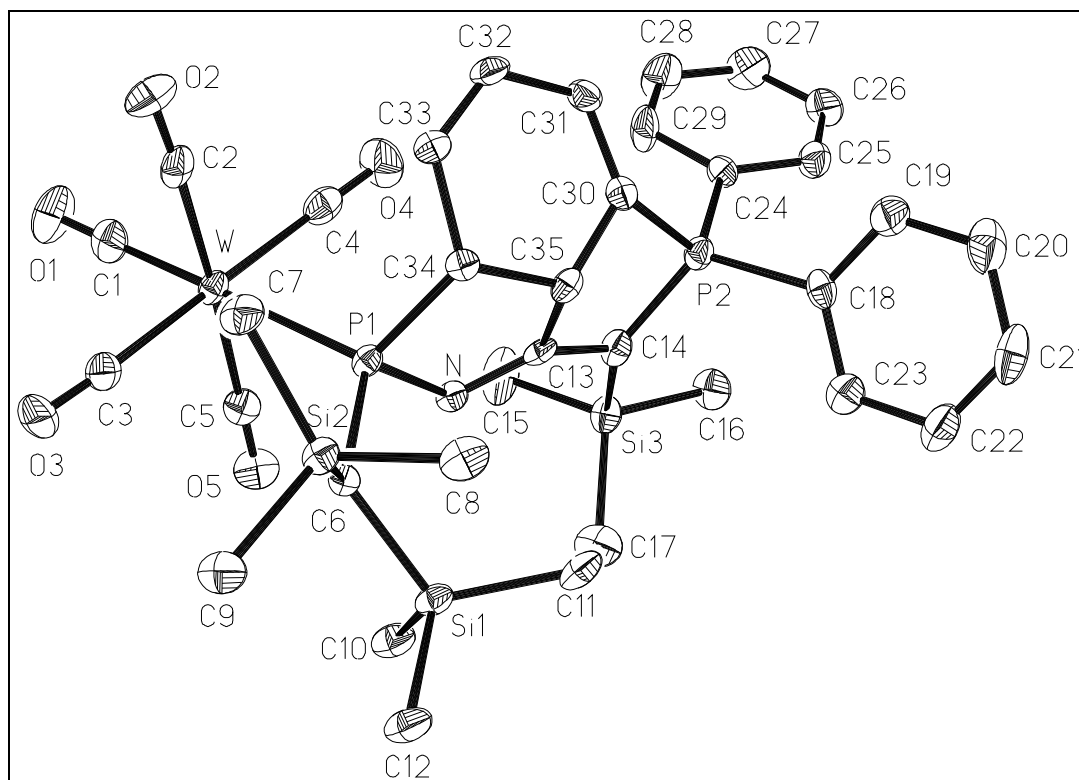


Abbildung 10: Molekülstruktur des Komplexes **82** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Die Molekülstruktur von Komplex **82** bestätigt eine cisoide Verknüpfung der terminalen Atome des ehemaligen 1,3-Dipols mit dem C₂-Baustein einer ehemaligen Phenylgruppe sowie eine klar ausgeprägte Cyclohexa-1,3-dien-Struktur des so gebildeten Ringes (C(33)-C(32) 131.9(8), C(32)-C(31) 145.2(8), C(31)-C(30) 133.3(8) pm). Weiterhin sind keine Auffälligkeiten bei den meisten Abständen und Winkeln der 1,2-Azaphosphen-

¹ M. J. van Eis, C. M. D. Komen, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, M. Lutz, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1547.

² F. Bickelhaupt, W. H. de Wolf, *Adv. Strain. Org. Chem.* **1993**, *3*, 185.

³ M. Schiffer, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3520.

Struktureinheit festzustellen und die Werte entsprechen fast genau denen des 1,2-Azaphosphen-Wolframkomplexes **85** (Tabelle 6).¹

Das Phosphoratom besitzt, wie bei den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen,² eine verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen 95.8(2)° (N1-P1-C34) und 117.10(19)° (C6-P1-W). Der kleine endocyclische Winkel am Phosphor wird durch den Tricyclus erzwungen und ist nahezu identisch mit Werten von anderen 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen.^{2,3} Die Erweiterung des Winkels C6-P1-W gegenüber dem idealen Tetraederwinkel lässt sich auf die gegenseitige Einflussnahme der sterisch anspruchsvollen Reste am Phosphor erklären. Die P1-W-Bindungslänge ist im Vergleich zu ähnlichen 1,2-Azaphosphen-Komplexen⁴ etwas verlängert, entspricht aber z.B. den üblichen Werten anderer Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierter 2*H*-1,2-Azaphosphen-Komplexe.^{2,4} Auffällig ist, dass trotz des Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten die P1-W-Bindungslänge mit 251.72(15) pm hier um ca. 2 pm kürzer ist als in anderen Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Azaphosphen-Wolframkomplexen. Dieser Befund verweist auf eine stärkere W-P-Bindung, was auch mit der erhöhten thermischen Stabilität in Einklang ist und somit auch die fehlgeschlagene Dekomplexierung mit DPPE erklären würde, welche ansonsten bei anderen heterocyclischen Derivaten von 5-Ringsystemen mit dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten gelang. Der Bindungsabstand P1-C6 beträgt 184.6(6) pm und der P1-N-Abstand 169.3(4) pm, d.h. beide zeigen eine Dehnung im Vergleich zu den P-C und P-N Standardwerten⁵ von 165.2 pm, was vermutlich auf die sterische Situation im Tricyclus zurückzuführen ist. Eine Ausnahme bildet die Bindung P(1)-C(34) in **82** von 190.3(6) pm (185.1(5) pm in **85**), wobei der erste Wert einer signifikant gedehnten Einfachbindung entspricht (der Standardwert einer C_{sp3}-P(III)-Einfachbindung beträgt 185.5 pm).⁵ Die restlichen Bindungen innerhalb dieses Fünfringes weisen keine Besonderheiten auf. Der Bindungsabstand N-C13 mit 129.9(7) pm liegt sehr nahe an denen anderer 2*H*-1,2-Azaphosphen-Wolframkomplex-Derivate. Die C34-C35 und C35-C13-Bindungen stimmen mit 153.6(7) und 154.1(8) pm im Ring ebenfalls gut mit den Literaturwerten⁴ (**85**) überein. Das tricyclische Ringsystem in **82** hat insgesamt ungefähr die Form einer flachen Schüssel, wobei das C(35)-Atom das Minimum des Ringgerüsts markiert und 50 pm von der Ebene C(13)-C(30)-C(34) entfernt ist.

¹ R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, *21*, 3997.

² Vergleiche auch Kapitel 3.3.

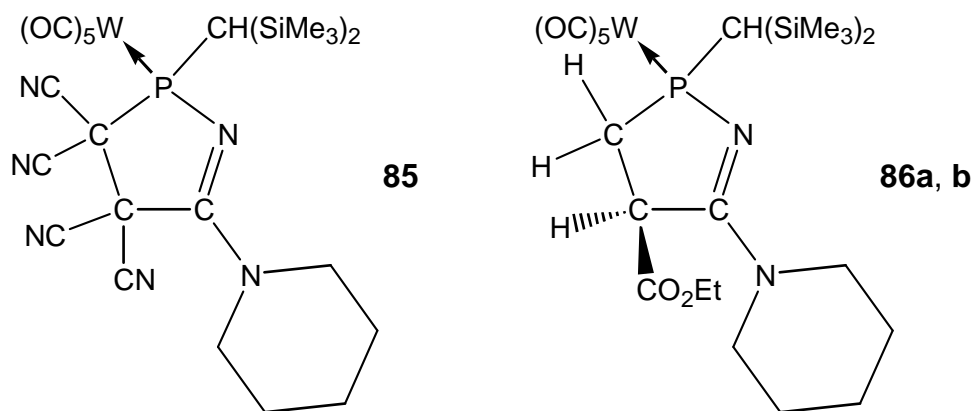
³ R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1492.

⁴ H. Wilkens, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Braunschweig.

⁵ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

Dass in Lösung der Tricyclus **82** und nicht etwa der zu **82** isomere Nitriliumphosphan-Ylid-Komplex **79** vorliegt, wird eindeutig durch das Auftreten von zwei Resonanzen der beiden vierfach koordinierten Kohlenstoffatome des ehemaligen Phenylrings bei 54.2 und 50.5 ppm angezeigt. Hierbei gelingt die Zuordnung problemlos auf Grund der signifikanten Unterschiede der Kopplungskonstantenbeträge, die z.B. für das an das 1,2-Azaphospholen-Phosphoratom-gebundene Kohlenstoffatom 75.7 und 13.2 Hz betragen. Da die anderen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des 1,2-Azaphospholen-Strukturelements von Komplex **82** weitgehend mit den Daten anderer Verbindungen dieser Substanzklasse, wie z.B. dem 3,3',4,4'-Tetracyano-1,2-azaphospholen-Wolframkomplex **85**,¹ übereinstimmen, überrascht doch die starke Entschirmung des Imino-Kohlenstoffatoms in Komplex **82** (183.6 ppm), da diese von der Resonanzlage des entsprechenden Atoms von **85** (144.9 ppm) deutlich abweicht. Auch der Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten von **82** und **85**, **86** ist interessant, da die 1,2-Azaphospholen-Phosphorresonanz in **82** mit 159.8 ppm nahezu identisch mit der von **85** ist (158.5 ppm), was angesichts des Unterschiedes der Substitutionsmuster an den sp^3 -Kohlenstoffatomen der 1,2-Azaphospholen-Struktureinheiten verwundert.

Tabelle 6: Ausgewählte ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten, Protonen entkoppelte Spektren.



Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]
82	159.8 (260.9), 46.4	39.7
83	160.2 (257.8), 46.6	--
84	158.2 (255.8), 45.3	--
85 ¹	158.5 (306.7)	54.1 (27.6)
86a, b ²	96.4 (260.2)	35.0 (9.0)

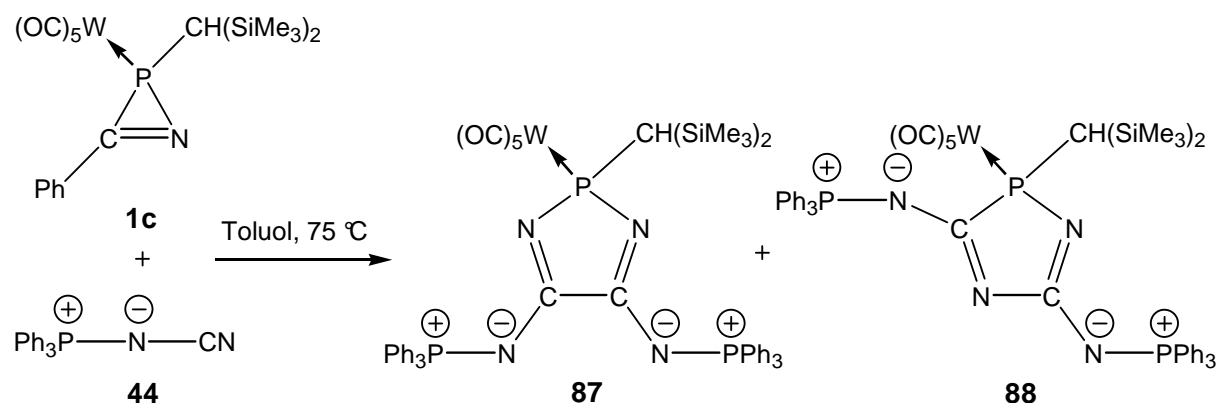
¹ R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, 21, 3997.

² H. Wilkens, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Braunschweig.

3.2.1.2 Versuche zur Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes durch Verwendung von Nitrilen des Typs R_n-E-CN ($E = N, P$)

3.2.1.2.1 Iminophosphorane des Typs R_3PNCN ($R = Ph, NEt_2, NMe_2, Pip$)

Eine Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes sollte durch Iminophosphoranyl-Substituenten in Nitrilen des Typs R_3PNCN ($R = Ph$ (**44**), NMe_2 (**50**), NEt_2 (**58**), Pip (**59**)) noch besser von statten gehen, da sie bessere Donoren als Wittig-Ylide sind.¹ In der Zweikomponentenreaktion des *2H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c** mit dem Iminophosphoran **44** konnte die Bildung zweier Hauptprodukte beobachtet werden (^{31}P -NMR: 109.5 und 116.7 ppm). Die Qualität der Spektren ließ es aber nicht zu, Werte einer eventuell vorhandenen Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante zu ermitteln; auch konnten eventuell vorhandene B-Teile der Verbindungen nicht zugeordnet werden. Bei den beiden Hauptprodukten könnte es sich um den *2H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **87** und den *2H*-1,3,4-Diazaphosphol-Wolframkomplex **88** handeln (Schema 24), wie der Vergleich der ^{31}P -NMR-Werte mit denen von **76** (133.2 ppm) und **77** (110.6 ppm) zeigt.



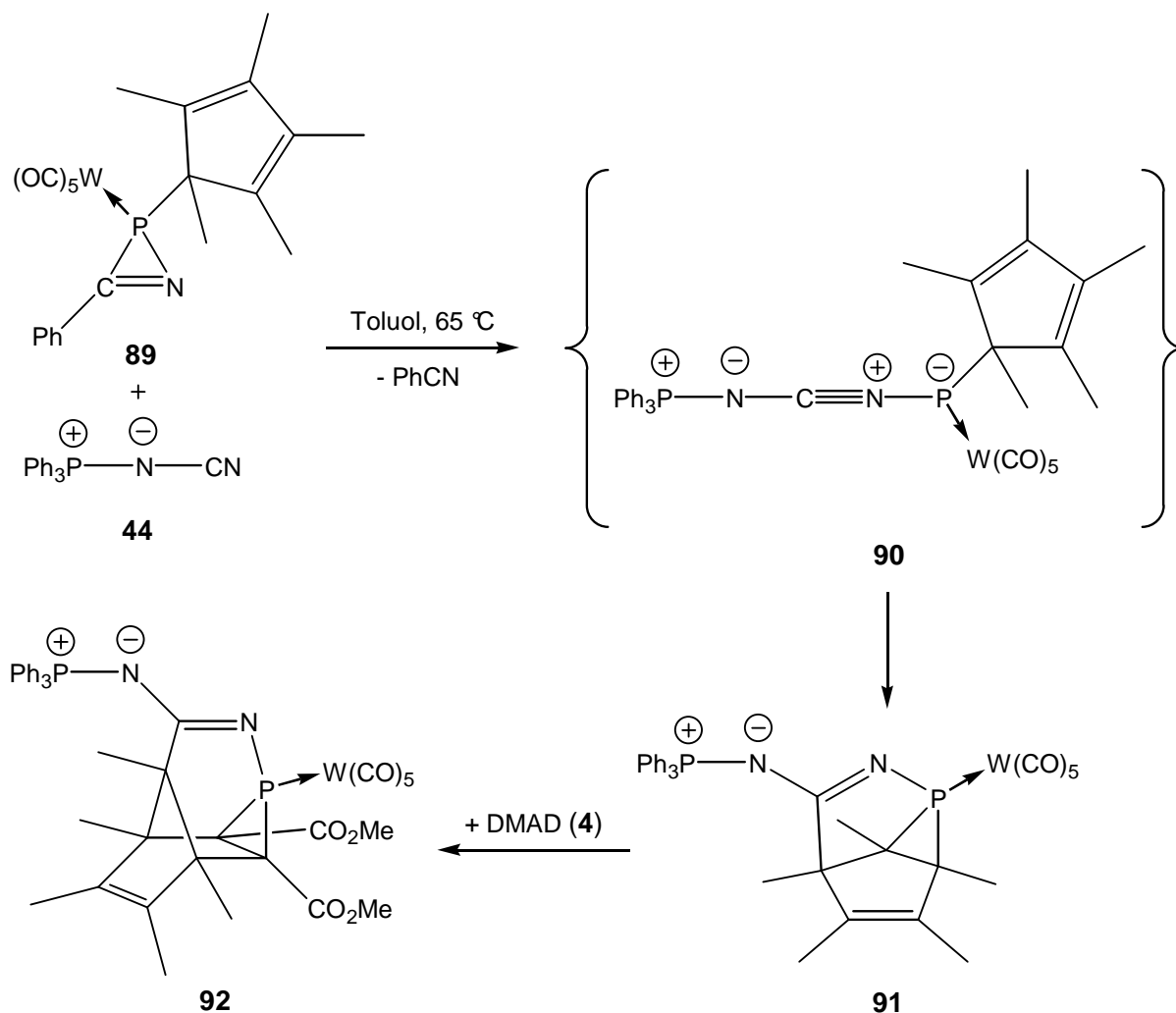
Schema 24: Zweikomponentenreaktion von *2H*-Azaphosphiren-Komplex **1c** mit **44**.

Um eventuell eine selektivere Reaktion oder eine Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes zu erhalten, wurde in der Zweikomponentenreaktion mit **44** anstelle des Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten *2H*-Azaphosphiren-Komplexes **1c** der Cp^* -substituierte *2H*-Azaphosphiren-Komplexes **89** verwendet.

Überraschenderweise nahm die Zweikomponentenreaktion von **89** und **44** einen ganz anderen Verlauf als die Zweikomponentenreaktion von **1c** und **44**. Bei der Verwendung des Cp^* -substituierten *2H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes anstelle des Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten *2H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c** konnte ein ähnlicher

¹ L. Weber, S. Uthmann, H.-G. Stammer, B. Neumann, W. W. Schöller, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2369.

Reaktionsverlauf beobachtet werden, wie er schon aus der Reaktion von **89** mit 1-Piperidinonitril **7** bekannt ist (Schema 25).¹



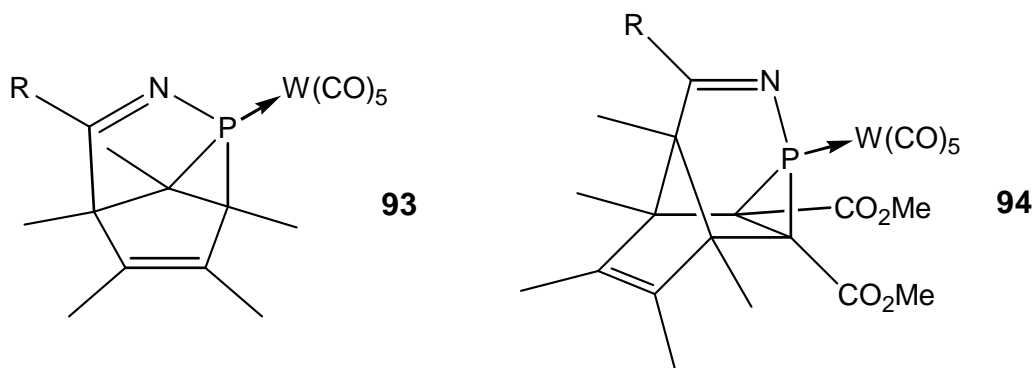
Schema 25: Bildung der Käfigverbindungen **91** und **92**.

Die Bildung von Komplex **91** kann über die Ringöffnung von **89** und Bildung des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes **90** erklärt werden. Dieser reagiert in einer intramolekularen [3+2]-Cycloaddition mit einer der π -Bindungen des Cp*-Ringes zum tricyclischen *P*-Heterocyclus-Komplex **91**. Gibt man zu der Reaktionslösung oder zu der isolierten Verbindung **91** DMAD **4** hinzu, so reagiert die Käfigverbindung **91** in einer Kombination von [2+1]- und [4+2]-Cycloaddition zu einem neuen Produkt, der Käfigverbindung **92**. Die Zugabe von DMAD zu Verbindung **91** erfolgte, da die Reaktion mit DMAD eine typische Reaktion von **91** mit verwandten Derivaten darstellt.¹ Da **91** nur in geringen Mengen erhalten wurde und nicht vollständig charakterisiert werden konnte, diente

¹ R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, *19*, 475.

die Reaktion mit DMAD als indirekter Beweis für die Existenz von **91**. Die beiden Verbindungen wurden aufgrund ihrer typischen ^{31}P -NMR-Daten identifiziert (Tabelle 7).

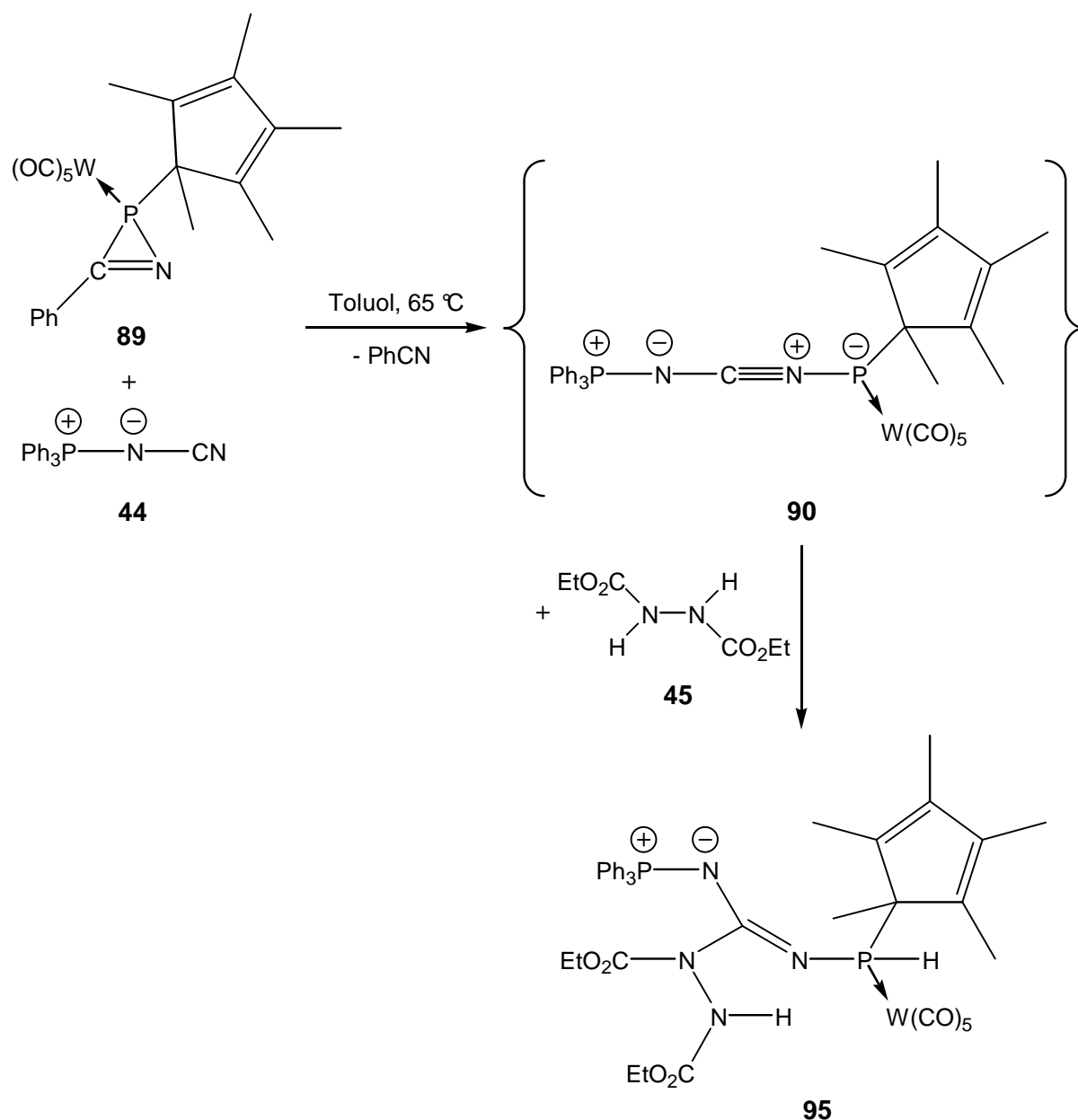
Tabelle 7: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten der Käfigverbindungen **91-92**.



Verbindung	R	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]
91	NPPh ₃	-42.1 (266.5)	17.5
93 ¹	Pip	-45.0 (275.0)	--
92	NPPh ₃	-34.0 (303.2)	16.4
94 ¹	Pip	-34.3 (300.0)	--

Erneute Durchführung der Reaktion führte zur Bildung eines weiteren Produktes, welches im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 34.8 ppm ($^1J_{\text{WP}} = 252.4$, $^1J_{\text{PH}} = 321.9$) und 17.9 ppm beobachtet wurde. Beim Versuch geeignete Einkristalle der Käfigverbindung **91** zu erlangen, konnten nur Einkristalle des eben erwähnten Nebenproduktes erhalten werden (Abbildung 11). Nach der Konstitution handelt es sich bei diesem Nebenprodukt um ein Abfangprodukt des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes **90**, welches in einer [1+1]-Addition mit dem Hydrazin-Derivat **45** entstanden sein könnte (Schema 26). Verbindung **45**, welches als Nebenprodukt bei der Darstellung des Iminophosphorans **44** anfällt, scheint also, wie auch andere protische Verbindungen, z.B. H_2O ¹, ein geeignetes Abfangreagenz zu sein.

¹ R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, 19, 475.



Schema 26: Vermutete Reaktion des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes **90** mit der Hydrazin-Verbindung **45**.

Die Konstitution von Komplex **95** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 11). Das Phosphoratom der Verbindung **95** besitzt eine tetraedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen $103.37(15)^\circ$ (C13-P2-N2) und $121.30(11)^\circ$ (C13-P2-W). Die leichte Vergrößerung des C13-P2-W-Winkels im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel lässt auf eine sterische Abstoßung der anspruchsvollen Reste am Phosphor schließen. Die P2-W- und die P2-H1- Bindungslängen (251.91(9) pm bzw. 133.3(2)

pm) sind im üblichen Wertebereich¹. Der Bindungsabstand zum Substituenten am P2 liegt bei 185.3(3) pm (P2-C13), diese Bindungsweite könnte ebenfalls aus sterischen Gründen erfolgt sein. Die P2-N2-Bindung weist mit 168.1(3) pm die Länge einer etwas verkürzten Einfachbindung auf, der Literaturwert¹ für $P_{sp^2}-N_{sp^2}$ beträgt normalerweise 169.7 pm.

Ebenso weist die Bindung N2-C6 mit 129.1(4) pm die Länge einer verlängerten Doppelbindung auf (Literaturwert¹: 127.9 pm). Diese beiden Aspekte könnten auf eine mögliche Delokalisierung der Bindung hinweisen. Dafür spricht auch das die Atome N1-C6-N2-P2 in einer Ebene liegen (Torsionswinkel: -1.6°).

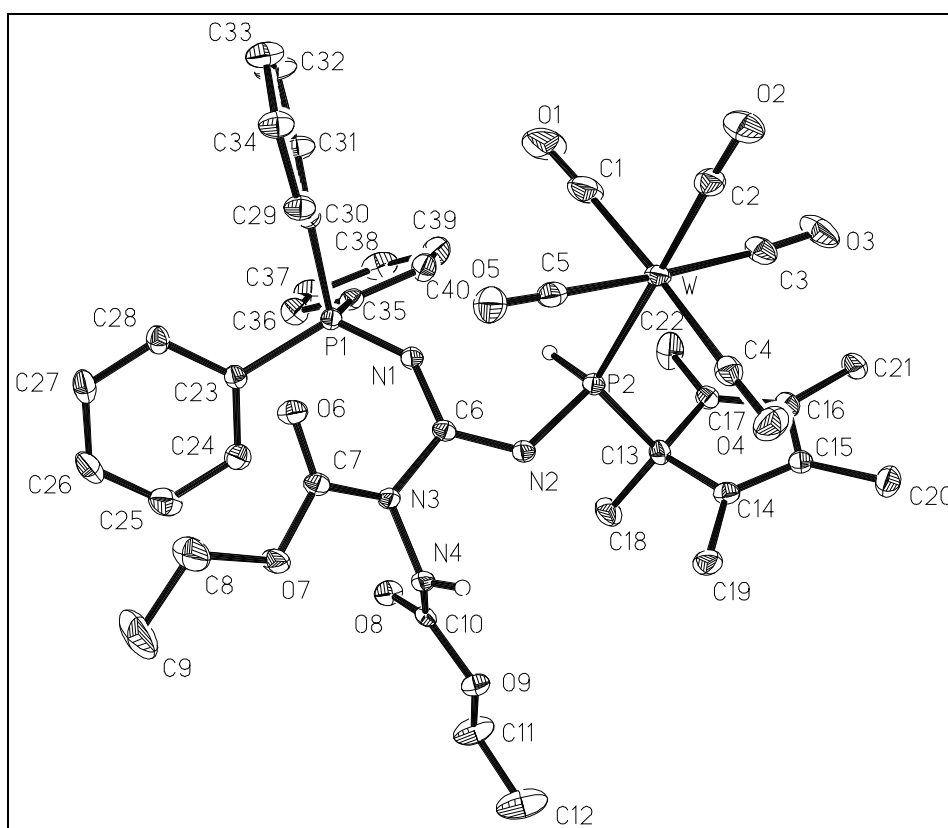


Abbildung 11: Molekülstruktur des Komplexes **95** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind teilweise aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Geht man zu den Iminophosphoranen des Typs $(R_2N)_3P=N-CN$ mit den besser donierenden Aminosubstituenten über, so kann keine Zunahme der Reaktionsselektivität festgestellt werden. Im Fall der Nitrile **58-59** verläuft die Reaktion so unselektiv, dass kein Hauptprodukt beschrieben werden kann. Bei der Zweikomponentenreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-

¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

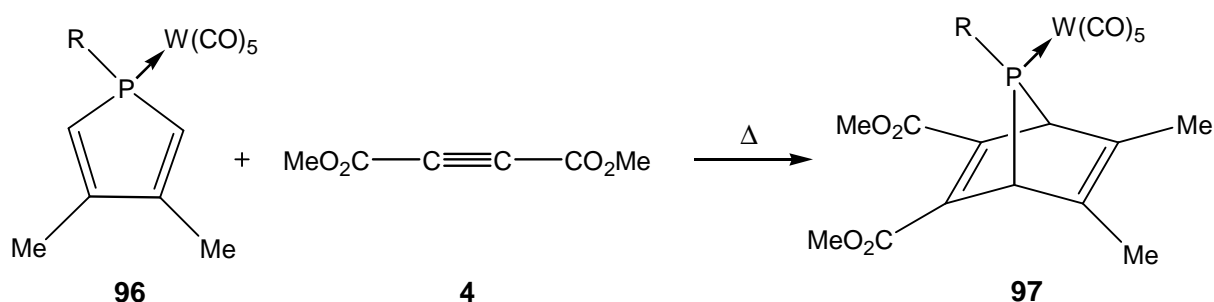
Wolframkomplexes **1c** mit dem Nitril **50** können zwei Hauptprodukte im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert werden. Bei diesen handelt es sich um literaturbekannte¹ Reaktionsprodukte des 2*H*-Azaphosphiren-Komplexes mit ^{31}P -NMR-Verschiebungen von -113.8 ppm ($^1J_{\text{WP}} = 218.9$ Hz) und 53.8 ppm ($^1J_{\text{WP}} = 267.9$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 349.0$ Hz).

3.2.1.2.2 Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril

Der Übergang zur einer Nitrilverbindung mit einem Substituenten des nächst höheren Homologen des Stickstoffs, dem Phosphor, erbrachte keine Verbesserung der Reaktionsselektivität. Wie schon im Fall des 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitrils (**61**) konnte auch hier die Bildung der Thermolyse-Produkte des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c** beobachtet werden. Der Reaktionsverlauf unterschied sich lediglich durch die Bildung eines zusätzlichen Produktes bei -65.0 und 68.9 ppm mit einer J_{PP} Kopplung von 162.7 Hz. Eine Deutung soll jedoch aufgrund fehlender weiterer Analysedaten hier nicht vorgenommen werden.

3.2.2 Zweikomponentenreaktionen mit *P*-Phenyl-substituierten 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexen als Phosphandiyl-Komplex-Precursor

7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe wurden erstmals von Mathey et al. dargestellt.² Die Darstellung erfolgt über die Umsetzung des entsprechenden 1*H*-Phosphol-Komplexes mit DMAD bei hohen Temperaturen (Schema 27).



Schema 27: Darstellung von 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexen.²

¹ R. Streubel, *Habilitationsschrift* **1997**, Technische Universität Braunschweig.

² A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 667.

Diese Komplexe sind in der Lage entweder durch Thermolyse bei 110 °C oder bei 65 °C unter Zusatz von CuCl als Katalysator Phosphandiyl-Komplexe zu generieren.¹ Durch Umsetzung mit Nitrilen konnten intermediär Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe gebildet werden, welche durch Abfangreaktionen mit Alkinen nachgewiesen wurden (siehe Kapitel 1).^{2,3}

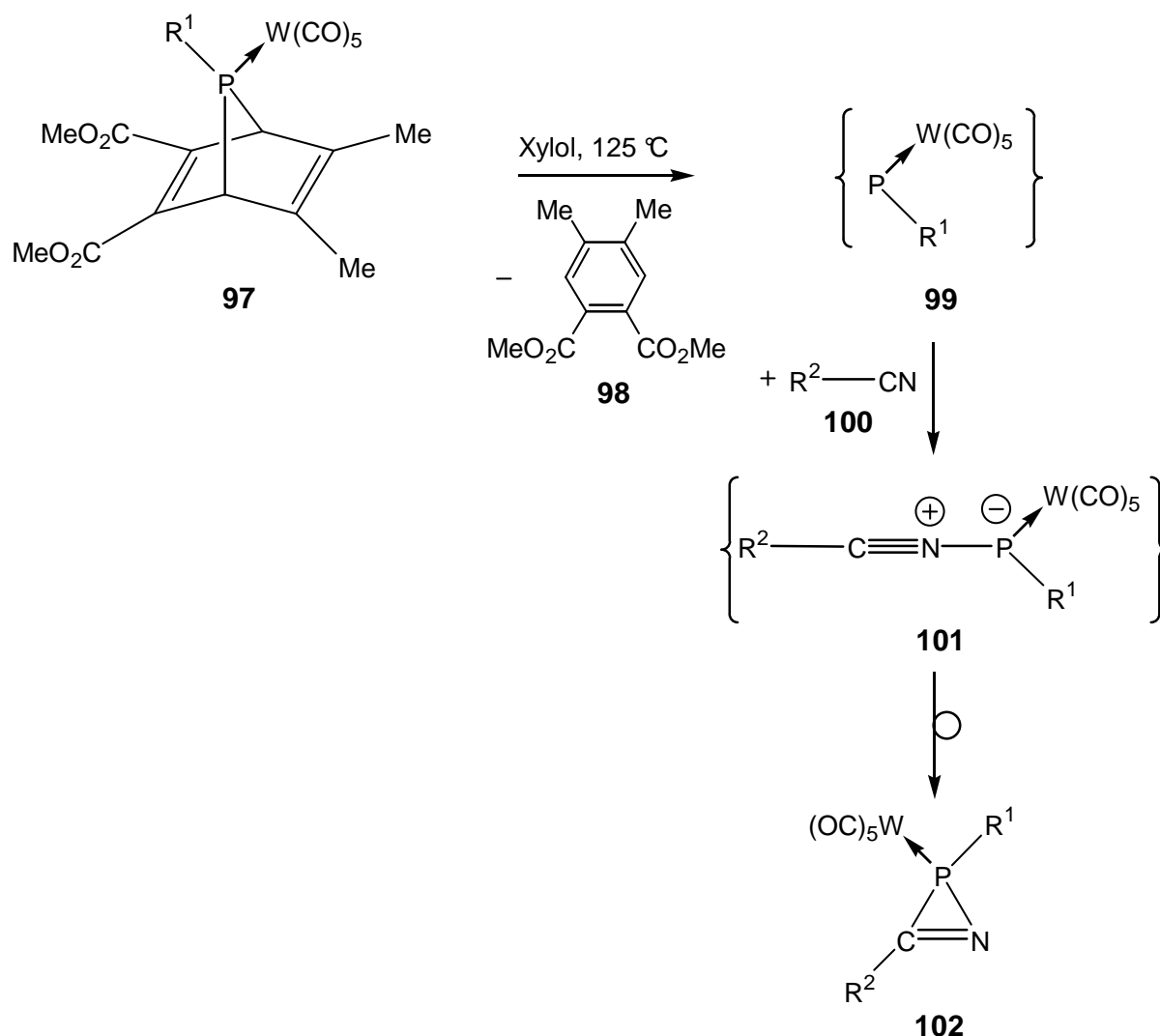
Genau wie bei den 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexen **1a-c** haben auch hier Nitrile mit gut donierenden Substituenten einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Betrachtet man die literaturbekannten Reaktionen, so konnten bislang nur Abfangprodukte des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes beobachtet werden, wenn das 1-Piperidinonitril (**7**) verwendet wurde.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war daher mittels sperriger und/oder elektronisch donierender Nitrile Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe zu isolieren und/oder gegebenenfalls spektroskopisch zu beobachten; denkbar wäre auch die Bildung und Isolierung von *P*-funktionalisierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexe (Schema 28).

¹ A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, *1*, 1488.

² R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3686.

³ R. Streubel, U. Schiemann, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3175.



Schema 28: Möglicher Verlauf von 2-Komponentenreaktionen mit 7-Phosphanorbornadien-Metallkomplexen **97** und Nitrilen **100**.

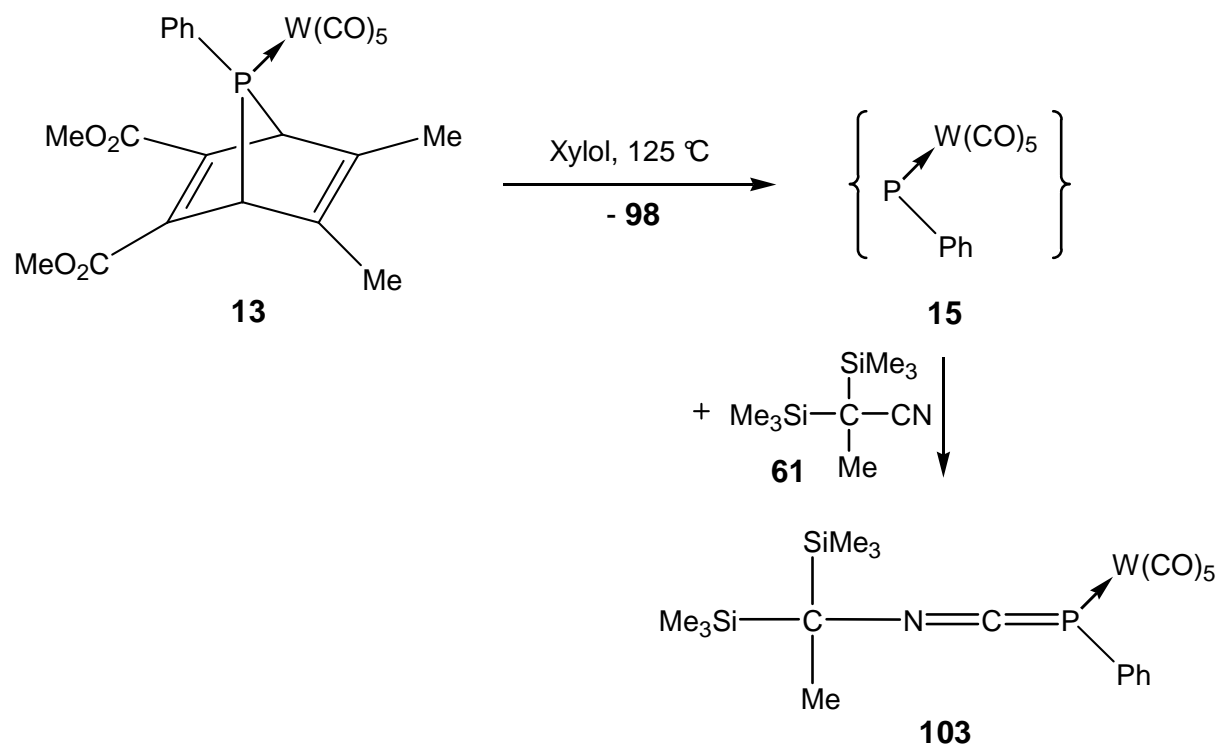
3.2.2.1 Versuche zur Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes durch Verwendung von Nitrilen des Typs R_3C-CN

3.2.2.1.1 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril

Einen anderen Reaktionsverlauf als bei der Zweikomponentenreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c** mit dem 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril **61** nahm die Reaktion des Nitrils mit dem 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplex **13**. Erhitzte man Komplex **13** und Nitril **61** im Verhältnis 1:1 in Xylol auf $125\text{ }^\circ\text{C}$ so war nach drei Stunden ein Hauptprodukt (ca. 95 %) mit einer ^{31}P -NMR-Resonanz bei -51.1 ppm und einer Phosphor-Wolfram-Kopplung von 205.6 Hz zu beobachten. Die kleine Kopplung lässt darauf schließen, dass es sich nicht um den entsprechenden 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex handelt, da solche Ringsysteme erwartungsgemäß eine höhere Kopplung aufweisen müssten.

Des Weiteren sprechen auch die hohen Reaktionstemperaturen (125 °C) gegen einen 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex (erwartete Zersetzungstemperatur bei ca. 65 °C).

Eine weitere Möglichkeit, wäre die Umwandlung des Nitrils in ein Isonitril, welches mit dem Phosphandiyl-Komplex **15** zu einem 1-Aza-3-Phosphaallen-Komplex reagieren könnte (Schema 33), wobei diese Umwandlung nicht literaturbekannt ist. Diese Komplexe liegen in diesem typischen Verschiebungsbereich^{1,2} (-64 bis -127 ppm für die unkomplexierten 1-Aza-3-phosphaallen-Komplexe). Da eine Isolierung des Komplexes nicht erfolgte, kann seine Konstitution nicht mit Sicherheit bestätigt werden.



Schema 29: Zweikomponentenreaktion des 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **13** mit 2,2-Bis(trimethylsilyl)propanenitril **61**.

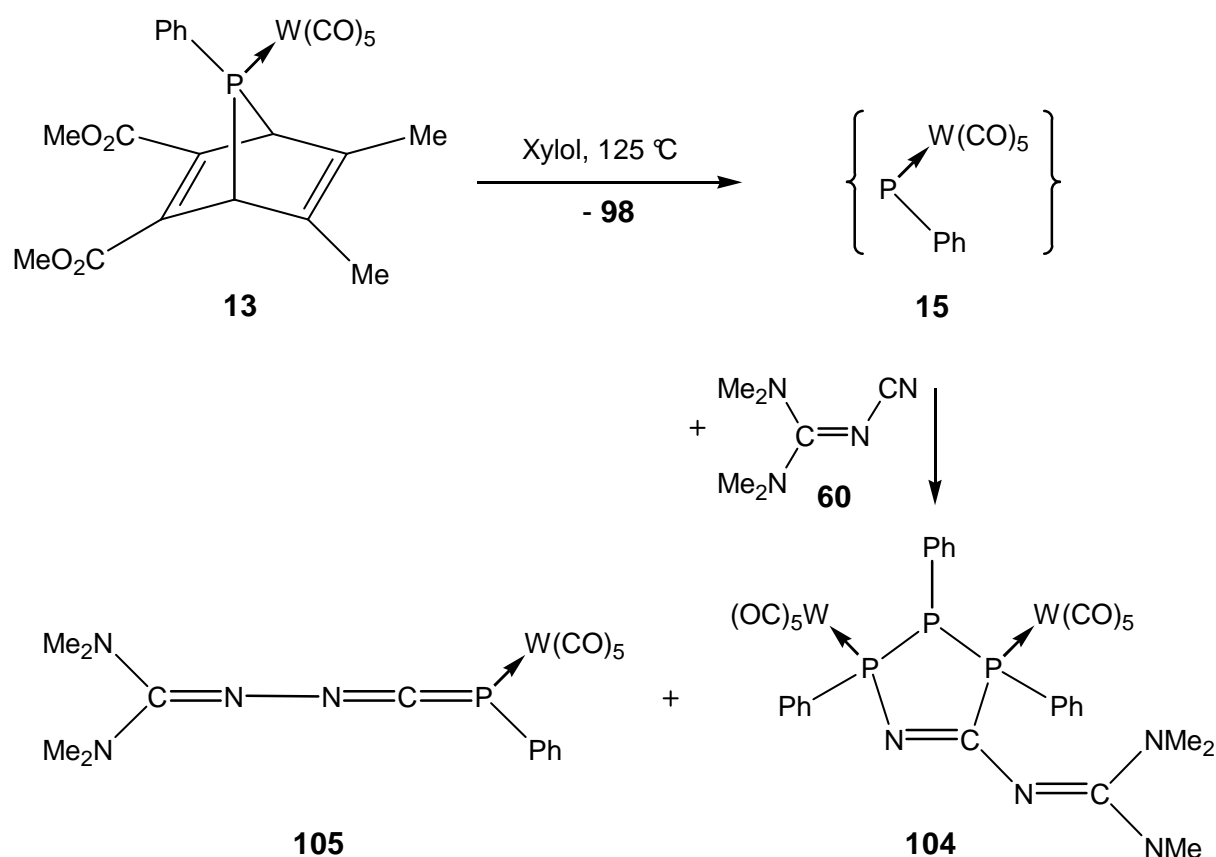
3.2.2.1.2 *N''*-Cyano-*N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin

Der Wechsel des Phosphandiyl-Komplex-Precursors führt auch in diesem Fall zu einem veränderten Reaktionsverlauf und neuen Produkten. Eines der Hauptprodukte ist möglicherweise die Verbindung **105** (³¹P-NMR: -48.0 ppm), welcher der oben beschriebenen Verbindung **103** ähnelt, wobei auch hier keine literaturbekannten Fälle bekannt sind. Des

¹ M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* **1990**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, Seite 186 ff.

² O. I. Kolodiazhnyi, *Phosphorus Sulfur* **1983**, 18, 39.

Weiteren erhält man vermutlich den 1,2,3,4-Azatriphosphen-Wolframkomplex **104**, welcher im ^{31}P -NMR-Spektrum ein charakteristisches ABM-System zeigt. Beide Produkte wurden nicht isoliert, so dass keine eindeutige und abschließende Aussage über die Konstitution gemacht werden kann. Im Falle des Komplexes **104** sind jedoch die ^{31}P -NMR-Daten sehr charakteristisch (^{31}P -NMR: δ -38.4 ($^1J_{\text{PP}} = 283.5$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 236.8$ Hz, *PPP*); 49.4 ($^1J_{\text{PP}} = 283.3$ Hz, *NPP*); 93.4 ($^1J_{\text{PP}} = 235.6$ Hz, *CPP*), so dass die vorgeschlagene Konstitution plausibel erscheint. Da verwandte Produkte auch bei Zweikomponentenreaktionen mit den Nitrilen **29** und **44** beobachtet, isoliert und charakterisiert wurden, soll auf den Bildungsmechanismus solcher Verbindungen, wie **104**, erst im folgenden Kapitel (3.2.2.1.3) eingegangen werden.

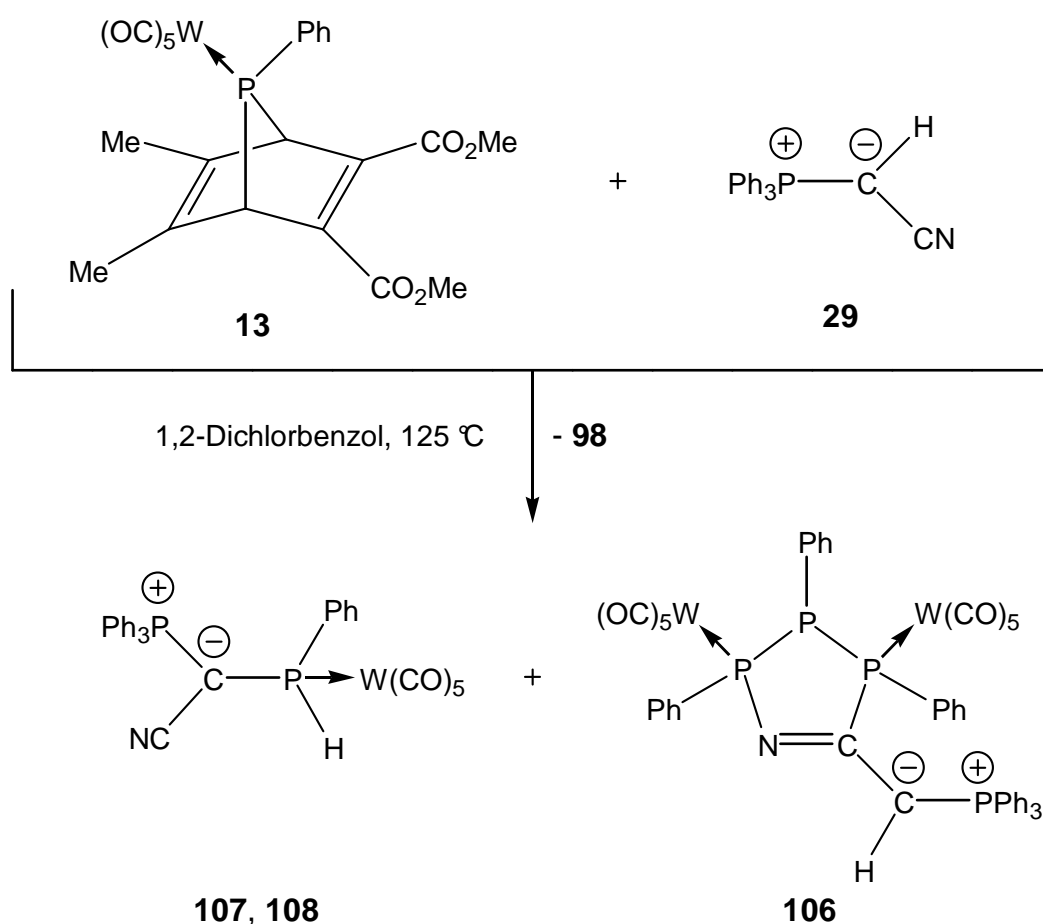


Schema 30: Zweikomponentenreaktion von 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplex **13** mit Cyanoguanidin **60**.

3.2.2.1.3 Wittig-Ylinderivate des Typs $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{R})\text{CN}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3, \text{SiPh}_3, \text{SiMe}_2\text{iPr}$)

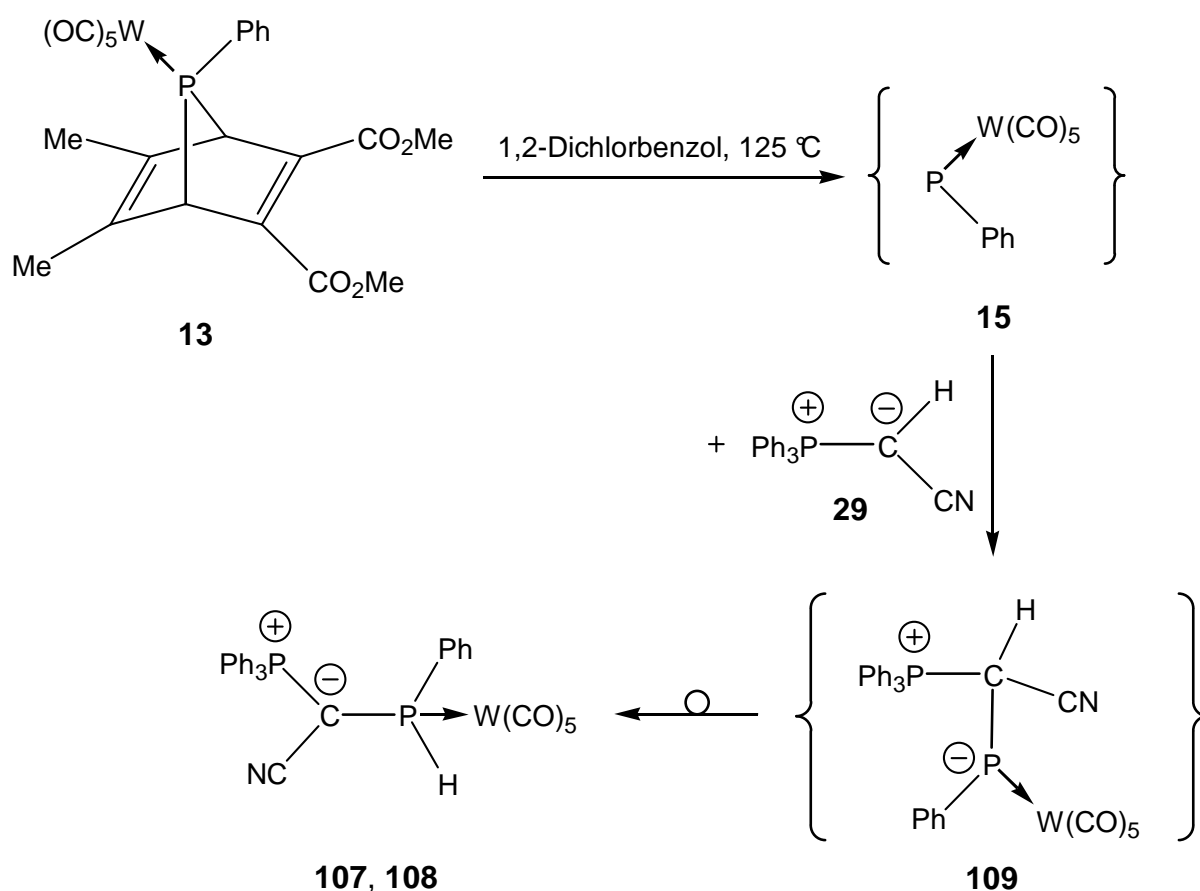
Mit den Wittig-Yliden **35-37** verlief die Zweikomponentenreaktion mit Komplex **13** sehr unselektiv, so dass kein Hauptprodukt identifiziert werden konnte. Es sind mehrere Signale (≈ 10) im Bereich von 0 bis 30 ppm zu beobachten. Eine Zuordnung oder Identifizierung der Verbindungen konnte aber nicht erfolgen.

Erhitzte man eine Lösung von *P*-phenyl-substituierten 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplex **13** und Triphenylphosphoniumcyanomethylid (**29**) in 1,2-Dichlorbenzol für 2 Stunden, so erhielt man den 1,2,3,4-Azatriphospholen-Komplex **106** und einen P-H-substituierten-Komplex **107** (Verhältnis ca. 1:1) (Schema 31).



Schema 31: Zweikomponentenreaktion von **13** mit **29**.

Das Atropisomer **108** des P-H-substituierten-Komplexes wird nur in geringen Mengen gebildet (ca. 10 %). Die Bildung von Komplex **107** lässt sich durch eine [1+1]-Addition eines Phosphandiyl-Komplexes an den Ylidkohlenstoff des Wittig-Ylids erklären, wobei Komplex **109** als plausible Zwischenstufe angenommen werden kann und der Komplex **106** sich durch einen 1,2-H-Shift in die Endprodukt **107, 108** umlagert (Schema 32).



Schema 32: Vorgeschlagener Bildungsweg des Komplexes **107, 108**.

Die Produktbildung lässt darauf schließen, dass mit dem Ylid-Kohlenstoffatom eines der beiden nukleophilen Zentren des Nitrils **29** mit dem Phosphandiyl-Komplex **15** reagiert (Abbildung 12); dies markiert einen deutlichen Unterschied zur Reaktion von Komplex **3c** mit **29** (vergleiche Seite 37ff.). Die erwartete Anlagerung des Stickstoffs an den Phosphandiyl-Komplex konnte nicht beobachtet werden.

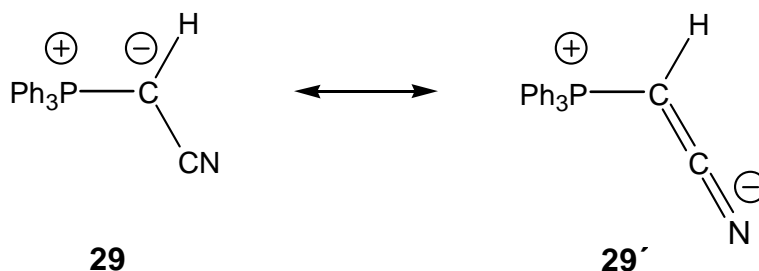
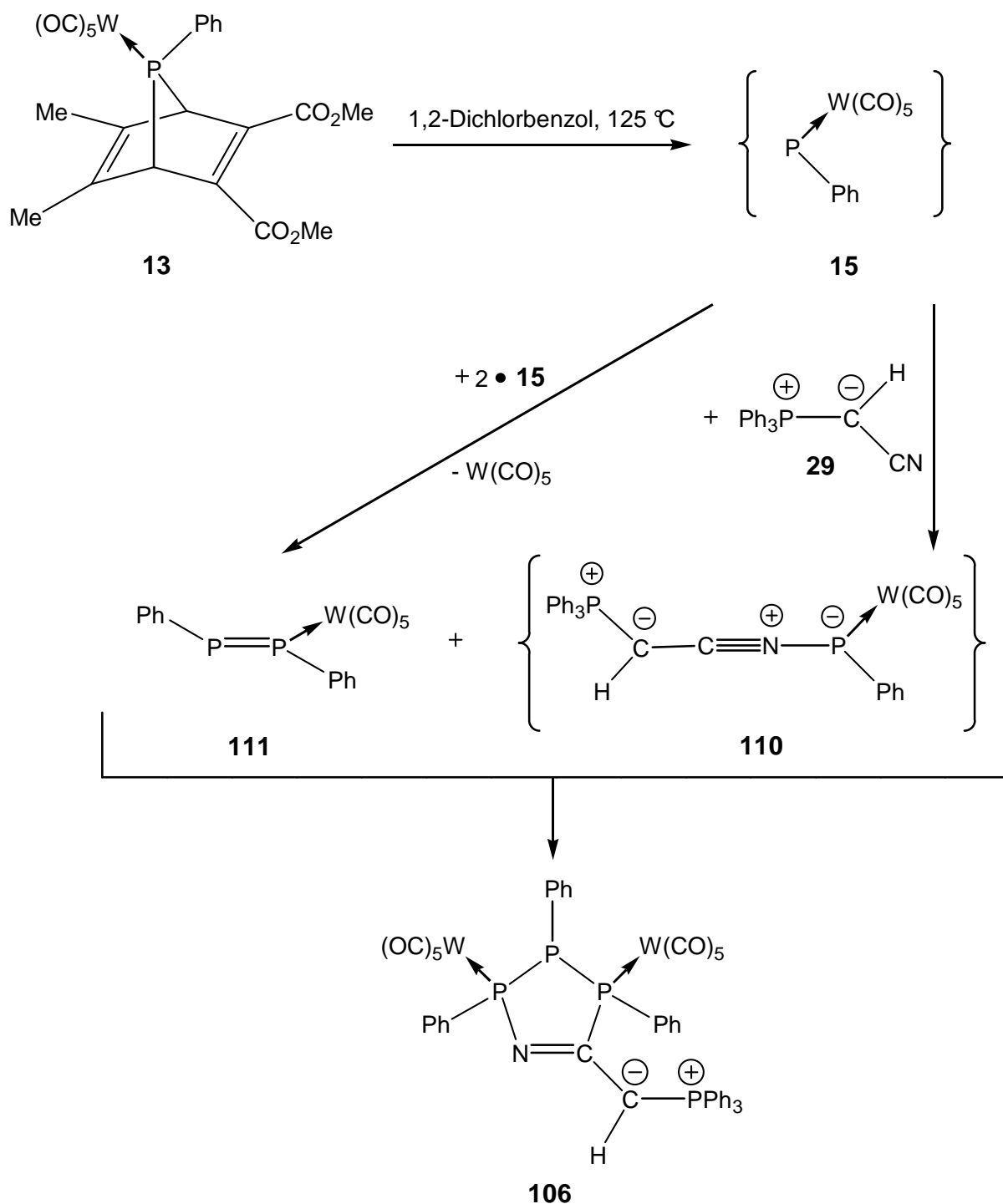


Abbildung 12: Grenzstrukturen des Wittig-Ylids **29**.

Erstaunlich ist, dass in einer anderen Veröffentlichung¹ bei dieser Reaktion keine Anzeichen der Isomerie beobachtet wurde, wobei fraglich ist, wie die Produktbildung durch das andere

¹ N. H. Tran Huy, C. Compain, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 650, 57.

Lösungsmittel (Xylol – 1,2-Dichlorbenzol) beeinflusst wurde. Sehr bemerkenswert ist, dass auch keine Bildung des 1,2,3,4-Azatriphopholen-Wolframkomplexes **106** beobachtet wurde. Im vorliegenden Falle könnte die Bildung des 1,2,3,4 Azatriphopholen-Wolframkomplexes **106** durch eine [3+2]-Cycloaddition eines Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexes an den intermediär gebildeten Diphosphen-Komplex¹ erklärt werden (Schema 33).



Schema 33: Möglicher Bildungsweg des 1,2,3,4-Azatriphopholen-Wolframkomplexes **106**.

¹ N. H. Tran Huy, Y. Inubushi, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, 16, 2506.

Die Verbindungen **106** und **107** konnten NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden, außerdem wurden von beiden Komplexen Einkristall-Röntgenstrukturen erhalten. Die Angaben der NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten beziehen sich im Folgenden immer auf das Hauptisomer **107**.

Das AB-Spin-System von Komplex **107** zeigte eine Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 26.0 und -28.6 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 11.7$ Hz, Nebenisomer **108**: 27.0 und -30.2 ppm, $^2J_{\text{PP}} = 8.9$ Hz), die Zuordnung der Signale bereitete keine Probleme aufgrund der eindeutigen Phosphor-Wolfram- und Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen (**107**: -28.6 ppm: ($^1J_{\text{PH}} = 355.5$ Hz und $^1J_{\text{WP}} = 231.7$ Hz; **108**: -30.2 ppm: ($^1J_{\text{PH}} = 357.5$ Hz und $^1J_{\text{WP}} = 233.4$ Hz). Die Isomerie könnte hier durch eine gehinderten Rotation der P(H)PhW(CO)₅-Einheit um die P-C-Bindung des Ylid-Kohlenstoffs hervorgerufen werden (Atropisomerie). Charakteristisch ist auch das Doppeldublett-Signal der Resonanz des Kohlenstoffs für die PCP-Einheit im ^{13}C -NMR-Spektrum mit 9.0 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 106.6$ Hz und $^1J_{\text{PC}} = 47.7$ Hz).

Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 13) konnte die aus spektroskopischen Daten abgeleitete Konstitution bestätigen.

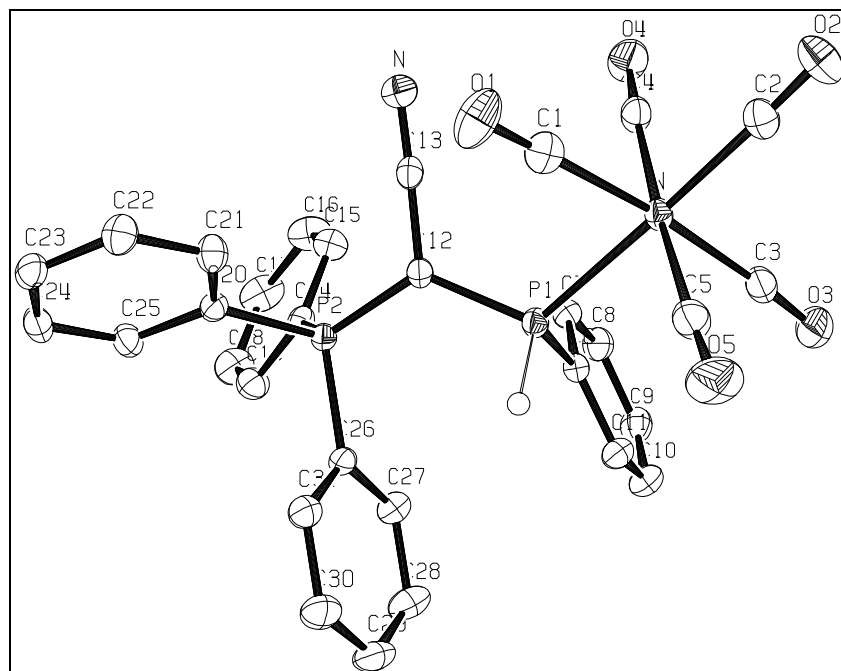


Abbildung 13: Molekülstruktur des Komplexes **107** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind bis auf P1-H aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Das Phosphoratom besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen $108.52(8)^\circ$ (C12-P1-C6) und $114.40(6)^\circ$ (C6-P1-W). Die P1-W

und die P1-H1 Bindungslänge (251.22(5) bzw. 129.0(2) pm) liegen im üblichen Wertebereich¹. Die P1-C12-Bindung weist mit 177.92(16) pm die Länge einer verkürzten Einfachbindung auf, der Literaturwert¹ für P_{sp2}-C_{sp2} beträgt normalerweise 185.5 pm.

Das C12 Atom ist trigonal planar koordiniert und weist eine Bindungswinkelsumme von 359° auf. Der Winkel P2-C12-P1 ist mit 124.19(10)° sehr aufgeweitet, dies lässt Rückschlüsse auf eine sterische Wechselwirkung der beiden sperrigen Substituenten schließen.

Die Bindungslänge C12-P2 liegt mit 172.83(17) pm im Bereich zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, in Kombination mit der verkürzten Einfachbindung P1-C12 könnte dies auf eine Delokalisierung hindeuten.

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum des 1,2,3,4-Azatriphosphen-Komplexes **106** zeigt ein ABCD-Spinsystem, wobei dieses für die vier nicht äquivalenten Phosphoratome als ein Spektrum 1. Ordnung ausgewertet werden konnte (-38.9 (dd, ¹J_{PP} = 285.2 Hz, ¹J_{PP} = 241.8 Hz, PP(Ph)P), 13.9 (d, ⁴J_{PP} = 50.5 Hz, PPh₃), 59.2 (ddd, ¹J_{WP} = 284.1 Hz, ¹J_{PP} = 285.2 Hz, ⁴J_{PP} = 50.5 Hz, ²J_{PP} = 10.9 Hz, NPP); 107.1 (dd, ¹J_{WP} = 279.2 Hz, ¹J_{PP} = 241.8 Hz, ²J_{PP} = 10.9 Hz, CPP)). Aufgrund der fehlenden Wolfram-Phosphor-Kopplungen konnten das ylidische Phosphoratom und das Ringphosphoratom den NMR-Daten zugeordnet werden. Durch die zahlreichen Kopplungen konnten nur einige charakteristische Signale im ¹³C-NMR-Spektrum ausgewertet werden; z.B. zeigt der Iminokohlenstoff eine Resonanz bei 177.2 ppm in Form eines nicht aufgelösten Multipletts (Pseudo-triplett, ΣJ_{PC} = 19.8 Hz).

Die Röntgenstrukturanalyse ergab den eindeutigen Beweis für die Konstitution des Komplexes **106** im Festkörper (Abbildung 14).

¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

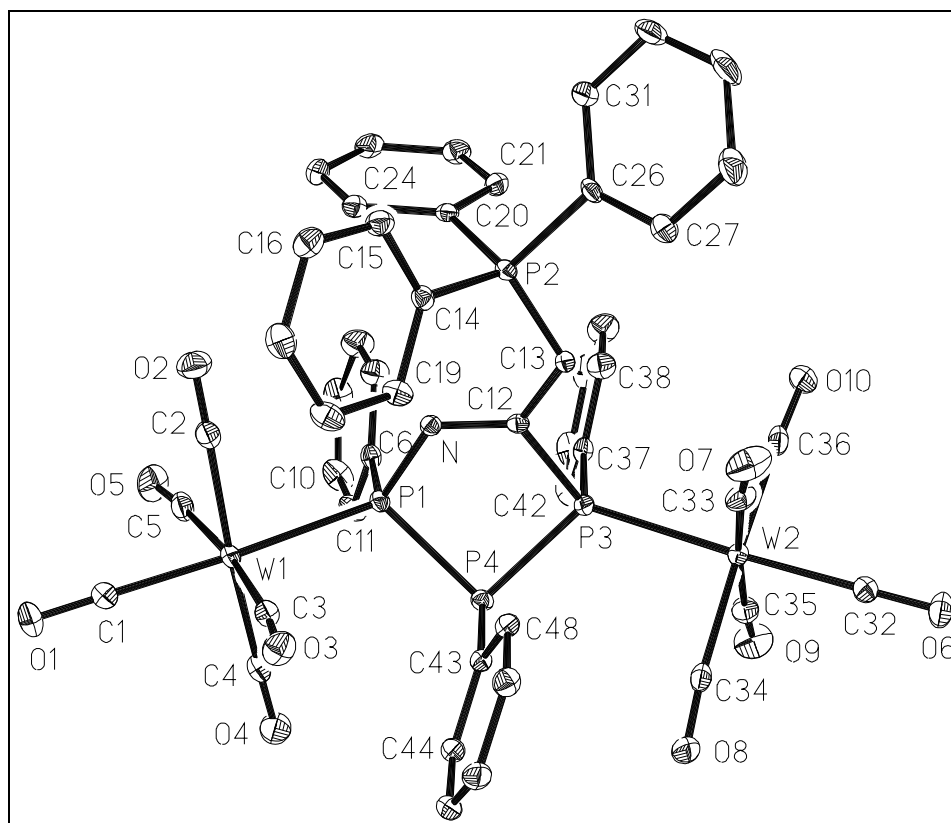


Abbildung 14: Molekülstruktur des Komplexes **106** im Kristall (Schwungungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Wie auch bei Komplex **107** besitzen die Phosphoratome P1, P3 und P4 eine verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen $90.84(4)^\circ$ (P1-P4-P3) und $112.09(9)^\circ$ (C37-P3-W2) der kleine endocyclische Winkel an den Phosphor Atomen wird durch das Fünfringsystem erzwungen und ist nahezu identisch mit den Werten von *2H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen.^{1,2} Der Fünfring ist nicht planar, er besitzt eine Briefumschlag-Konformation, wobei P4 außerhalb der Ebene liegt (P1-N-C12-P3, Torsionswinkel: $4.8(3)^\circ$). Des Weiteren ordnen sich die beiden Wolframpentacarbonyl-Reste *cis*-ständig zum Fünfring an. Die Erweiterung des Winkels C6-P1-W gegenüber dem idealen Tetraederwinkel lässt sich auf die gegenseitige Einflussnahme der sterisch anspruchsvollen Reste am Phosphor erklären. Die P1-W1-Bindungslänge entspricht den üblichen Werten anderer Phosphor Heterocyclen (siehe Kapitel 3.3). Auffällig ist aber, dass hier die Bindungslänge im Vergleich zum *P*-Phenyl-substituierten *2H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **198** verlängert ist, was an der sterischen Beeinflussung der Substituenten

¹ R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1492.

² Vergleiche auch Kapitel 3.3.

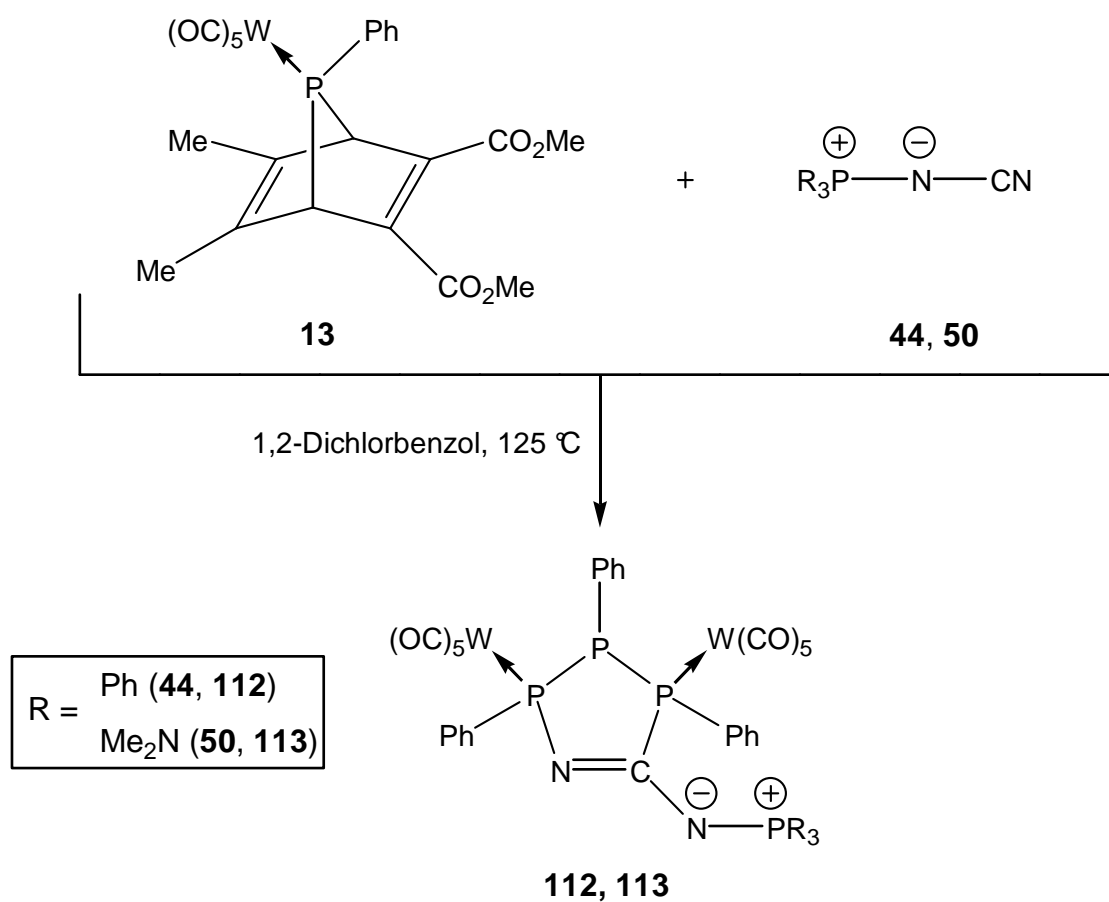
untereinander liegen dürfte. Der Bindungsabstand zum ipso-Kohlenstoffatom der Substituenten an P1, P3 und P4 liegt bei 182.7(3) pm, 184.5(3) pm und 183.3(3) pm. Die P1-N-Bindung zeigt mit 166.5(2) pm keine signifikante Verlängerung gegenüber dem Standardwert¹ von 165.2 pm für derartige Bindungssituationen. Der Bindungsabstand N1-C12 liegt bei 132.0(3) pm, was zusammen mit dem relativ kurzen C13-C12-Abstand von 138.4(4) pm und einem geringen Torsionswinkel von $-8.6(4)^\circ$ für N-C12-C13-P2 auf ein delokalisiertes π -Elektronen-System der Baueinheit P2-C13-C12-N hindeutet.

3.2.2.2 Versuche zur Stabilisierung des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes durch Verwendung von Nitrilen des Typs R_n -E-CN (E = N, P)

3.2.2.2.1 Iminophosphorane des Typs R_3PNCN (R = Ph, NEt₂, NMe₂, Pip)

Der Übergang von den Wittig-Yliden **29**, **35-37** zu den Iminophosphiranen **44**, **50**, **58-59** zeigte einen ähnlichen Reaktionsverlauf. Als Hauptprodukte der Reaktion von **13** mit den Nitrilen **44** und **50** konnten die 1,2,3,4-Azatriphosphen-Wolframkomplex **126**, **127** anhand ihrer charakteristischen ³¹P-NMR-Spektren identifiziert werden (Schema 34). Entsprechenden Reaktionen mit den Nitrilen **58** und **59** waren nicht selektiv; es entstanden mehrere Produkte (≈ 10) im Verschiebungsbereich von 15 bis 30 ppm.

¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.



Schema 34: Zweikomponentenreaktion der Komplexe **13** mit **44** oder **50**.

Die ³¹P-NMR-Daten der vermutlich beobachteten 1,2,3,4-Azatriphospholen-Komplexe **112**, **113** gibt Tabelle 8 wieder; Komplexe **104** und **106** sind zum Vergleich mit aufgeführt.

Tabelle 8: Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten der 1,2,3,4-Azatriphospholen-Komplexe **104**, **106**, **112-113**.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] <i>PP(Ph)P</i>	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] <i>PR₃</i>	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] <i>CPP</i>	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] <i>NPP</i>
104*	-38.4 ($^1J_{\text{PP}} = 283.4$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 236.2$ Hz)	--	49.4 ($^1J_{\text{PP}} = 283.4$ Hz)	93.4 ($^1J_{\text{PP}} = 236.2$ Hz)
106	-38.9 ($^1J_{\text{PP}} = 285.2$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 241.8$ Hz)	13.9 ($^4J_{\text{PP}} = 50.5$ Hz)	59.2 ($^1J_{\text{WP}} = 284.1$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 285.2$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 50.5$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 10.9$ Hz)	107.1 ($^1J_{\text{WP}} = 279.2$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 241.8$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 10.9$ Hz)
112	-29.7 ($^1J_{\text{PP}} = 232.8$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 280.6$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 2.5$ Hz)	22.5 ($^3J_{\text{PP}} = 68.8$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 2.5$ Hz)	53.5 ($^1J_{\text{WP}} = 229.1$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 280.6$ Hz, $^3J_{\text{PP}} = 68.8$ Hz)	94.5 ($^1J_{\text{WP}} = 267.9$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 232.8$ Hz)
113*	-37.5 ($^1J_{\text{PP}} = 231.3$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 279.7$ Hz)	33.9 ($^3J_{\text{PP}} = 89.8$ Hz)	51.2 ($^1J_{\text{PP}} = 279.7$ Hz, $^3J_{\text{PP}} = 89.8$ Hz)	90.4 ($^1J_{\text{PP}} = 231.3$ Hz)

* Aufgrund der Qualität der Spektren konnten nicht alle Kopplungen beobachtet werden

Unklar bleibt warum bei den Nitrilen **58** und **59** keine 1,2,3,4-Azatriphospholen-Metallkomplexe gebildet wurden. Eventuell lässt sich dies über den größeren sterischen Anspruch der Substituenten der Phosphino-Gruppe in **58** ($\text{R} = \text{NEt}_2$) und **59** ($\text{R} = \text{Pip}$) erklären, welche die Bildung verhindern könnte.

3.2.2.2.2 Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril

Die Zweikomponentenreaktion von Komplex **13** und Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril in 1,2-Dichlorbenzol bei 125 °C zeigte keinen selektiven Reaktionsverlauf. Die Nitrileinheit konnte nicht zur Reaktion gebracht werden, so dass aller Wahrscheinlichkeit nach nur Thermolyse-Produkte des 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **13** entstehen, welche aber aufgrund der schlechten Qualität der Spektren nicht identifiziert werden konnten.

3.3 Aufbau von P,C-funktionalisierten 2H-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexen mittels Dreikomponentenreaktionen

Die Dreikomponentenreaktion ist eine von Streubel et al.^{1,2,3} entwickelte Methode zum Aufbau von Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen, wobei sie [1+1]-Additionen von Phosphandiyl-Komplexen mit Nitrilen zur intermediären Bildung von Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen nutzt, die durch geeignete Reagenzien abgefangen werden können und somit den Aufbau von neuen Heterocyclen ermöglichen. Je nachdem welches Abfangreagenz gewählt wird, lassen sich unterschiedliche Arten von Heterocyclen aufbauen.⁴ Hierbei konnte gezeigt werden, dass Nitrilkomponenten dann als Lösungsmittel verwendet werden müssen, wenn die Donorfähigkeit gegenüber den terminalen Phosphandiyl-Metallkomplexen der von Benzonitril entspricht oder schlechter ist. Ist sie jedoch deutlich stärker wie z.B. in Dialkylaminonitrilen, so genügen in der Regel zwei oder drei Äquivalente des Nitrilderivates, um eine hohe Reaktionsselektivität zu erzielen. Es zeigten sich jedoch z.B. auch präparative „Nachteile“, wie z.B. die spontane Dekomplexierung von Produkten unter den Reaktionsbedingungen.⁵

Da in dieser Arbeit funktionale 2H-1,2-Azaphosphol-Komplexe dargestellt werden sollten, wurde beschlossen Dreikomponentenreaktionen mit einem Phosphandiyl-Komplex-Precursor, einem Nitril und einem Alkin durchzuführen. Durch die Wahl von Wittig-Yliden und Iminophosphoranen als Nitrilkomponenten sollte versucht werden, 2H-1,2-Azaphosphol-Komplexe aufzubauen, die an der C⁵-Stelle eine funktionelle Ylid-Gruppe besitzen.

3.3.1 Dreikomponentenreaktionen mit 2H-Azaphosphiren-Metallkomplexen als Phosphandiyl-Komplex-Precursor

Nach der oben beschriebenen Methode sollte unter Verwendung von 2H-Azaphosphiren-Metallkomplexen und den Nitrilen versucht werden, intermediär Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe zu bilden (Transylidierungsreaktion) und mit Alkinen abzufangen (Schema 35).

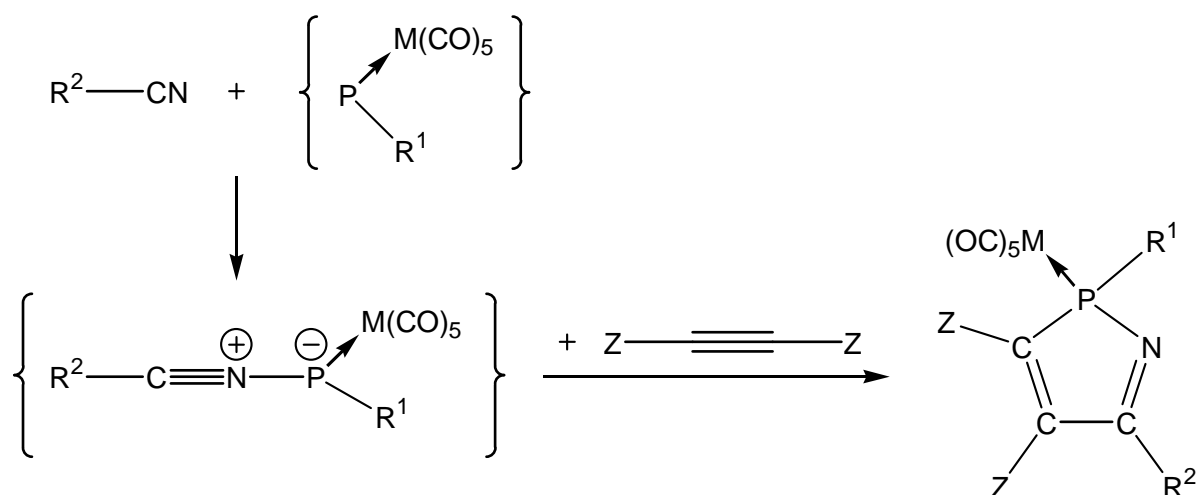
¹ H. Wilkens, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Braunschweig.

² R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492.

³ R. Streubel, *Top. Cur. Chem.* **2002**, *223*, 1.

⁴ R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, J. Grunenberg, H.-M. Schiebel, D. Gudat, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2471.

⁵ R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 21.



Schema 35: Geplanter Syntheseweg zur Bildung von 2H-1,2-Azaphosphol-Komplexen.

3.3.1.1 Nitrilen des Typs $\text{R}_3\text{C-CN}$

3.3.1.1.1 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril

Das unselektive Ergebnis der Zweikomponentenreaktion, ließ auch für den Fall der Dreikomponentenreaktion keinen selektiven Reaktionsverlauf erwarten. In der Dreikomponentenreaktion von **1c**, **61** und DMAD **4**, wurde ein Hauptprodukt erhalten, was sich jedoch als 1H-Phosphiren-Wolframkomplex erwies,¹ welches sich anhand seiner (mit dem Literaturwert² identischen) ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten (-77.4 ppm, $^1J_{\text{WP}} = 283.0$ Hz) leicht identifizieren ließ.

3.3.1.1.2 N''-Cyano-N,N,N',N'-Tetramethylguanidin

In der Dreikomponentenreaktion mit Tetramethylguanidin **60** und DMAD **4** können zwei Hauptprodukte beobachtet werden. Bei dem einen Hauptprodukt handelt es sich wahrscheinlich um den entsprechenden 2H-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **114**. Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten liegen in einem für diese Verbindungen typischen Bereich^{3,4} (85.8 ppm, $^1J_{\text{WP}} = 251.9$ Hz). Das zweite beobachtete Hauptprodukt besitzt eine ^{31}P -NMR-Resonanz bei 250.8 ppm und eine Phosphor-Wolfram-Kopplung von $^1J_{\text{WP}} = 269.8$ Hz. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um ein Abfangprodukt des bei der Thermolyse von 2H-Azaphosphiren-Komplexen gebildeten Phosphaalken-Wolfram-

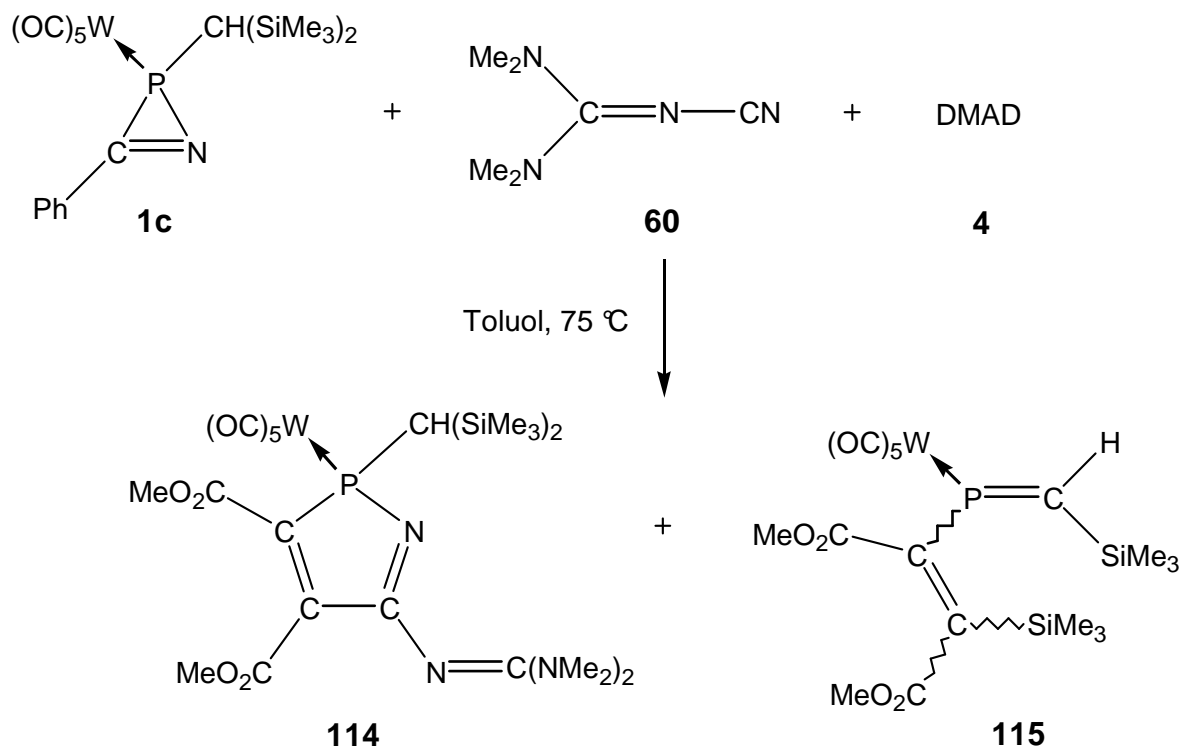
¹ A. Ostrowski, *Dissertation* **1997**, Technische Universität Braunschweig.

² A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2507.

³ H. Wilkens, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Braunschweig.

⁴ R. Streubel, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 227, 175.

komplexes. Dieser reagiert in einer [1+2]-Addition mit dem Alkin zu einem neuen Phosphaalken-Komplex **115**, dessen Konfiguration jedoch noch nicht geklärt werden konnte¹ (Schema 35).



Schema 35: Dreikomponentenreaktion des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c**, Cyanoguanidin **60** und DMAD **4**.

Ein Vergleich von Verbindung **115** mit der literaturbekannten Verbindung **116**² (Abbildung 15) stützt diesen Konstitutionsvorschlag, da diese Verbindung eine ähnliche Tieffeld Verschiebung und nahezu identische Kopplungskonstanten aufweist (**116**: ³¹P-NMR: 283.5 ppm, ¹J_{WP} = 264.5 Hz).

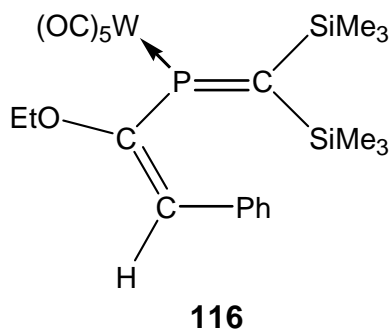


Abbildung 15: 2-Phospha-butadien-Komplex **116**.

¹ Emanuel Ionescu, *geplante Dissertation*, Universität Bonn.

² Markus Hobbold, *Dissertation 1997*, Technische Universität Braunschweig.

Ein etwas anderer Reaktionsverlauf lag vor, wenn anstelle von DMAD **4**, Acetylen-carbonsäureethylester verwendet wird. Wie im Fall von DMAD ist auch hier eines der Hauptprodukte der erwartete 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex. Es entsteht bevorzugt ein Regioisomer mit einer Resonanz bei 74.0 ppm ($^1J_{WP} = 239.2$ Hz, $^2J_{PH} = 31.8$ Hz), das Nebenisomer kann bei einer Resonanz bei 76.4 ppm beobachtet werden. Aufgrund der geringen Intensität des Nebenisomers konnte keine Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante ermittelt werden.

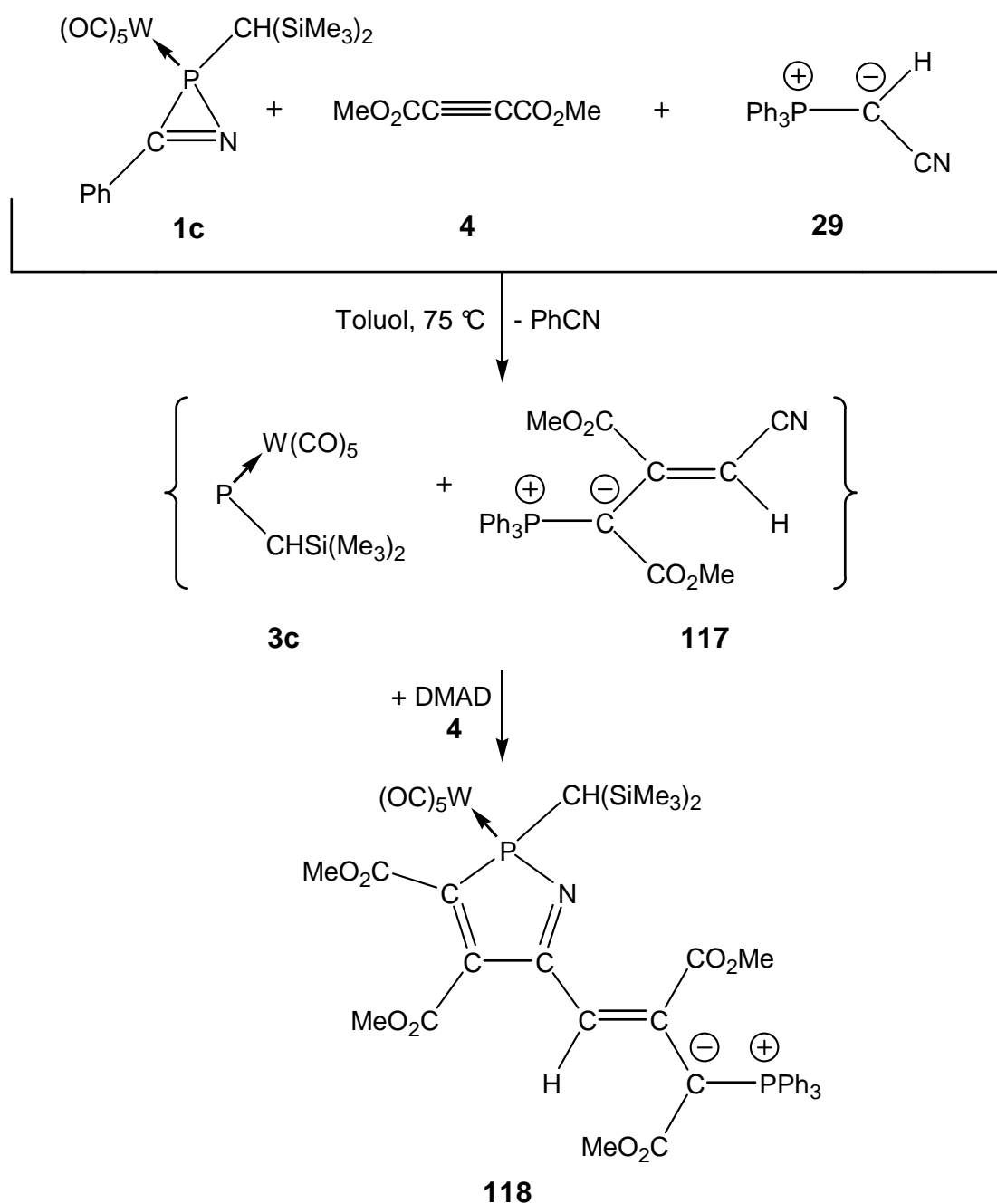
Interessant war die Beobachtung, dass sich ein weiteres Produkt mit einer ^{31}P -NMR-Resonanz bei -30.7 ppm ($^1J_{WP} = 236.8$ Hz) ohne $^1J_{PH}$ -Kopplung bildet. Es hat außerdem den Anschein, dass sich dieses Produkt bei weiterem Erhitzen in eine Phosphor-Verbindung mit einer Resonanz bei -62.2 ppm umwandelt. Dieses Produkt besitzt allerdings keine Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante, so dass es sich um eine Umwandlung unter Metallfragmentverlust handeln müsste. Ob es sich bei diesem Produkt bei -30.7 ppm um den Nitriliumphosphan-Ylid-Komplex und bei dem Produkt bei -62.2 ppm um das 2*H*-Azaphosphiren handelt ist fraglich, da beide Produkte nicht in der Zweikomponentenreaktion beobachtet wurden.

3.3.1.1.3 Wittig-Ylinderivate des Typs $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{R})\text{CN}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3, \text{SiPh}_3, \text{SiMe}_2i\text{Pr}$)

Die Verwendung von Nitrilen mit donierenden Substituenten zur Bildung von Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexen sollte zu selektiv verlaufenden¹ Dreikomponentenreaktionen führen.

Setzte man den 2*H*-Azaphosphiren-Komplex **1c** in Toluol bei 75 °C mit dem Wittig-Ylid **29** und DMAD (**4**) um, so wurde eine rasche Reaktion beobachtet, die Lösung verfärbte sich gelb und im ^{31}P -NMR-Spektrum war die Bildung von einem Produkt bei 102.8 ppm ($^1J_{WP} = 241.3$ Hz) und 18.7 ppm und keine Bildung von Δ^3 -1,3,2-Oxazaphospholen-Komplexen oder 2*H*-Azaphosphiren-Komplexen zu beobachten (Schema 36).

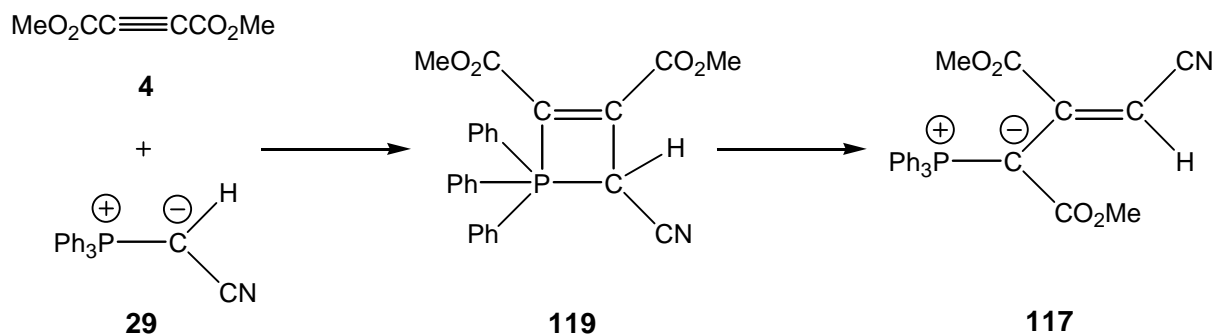
¹ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1529-1530.



Schema 36: Bildung des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **118**.

Diese Produktbildung ließ sich auf eine Reaktion des Nitrils **29** mit DMAD zurückführen. In dieser erstmals 1988 von Sanchez-Ferrando¹ beschriebenen Reaktion reagiert in einer [2+2]-Cycloaddition das Alkin **4** mit der polarisierten Phosphor-Kohlenstoff-Ylid-Bindung zum Vierring **119**. Dieser kann spektroskopisch beobachtet werden und wandelt sich nach und nach in das neuartige Wittig-Ylid **117** um, welches dann mit **3c** abreagiert (Schema 37).

¹ J. Barluenga, F. Lopez, F. Palacios, F. Sánchez-Ferrando, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 381.

Schema 37: Reaktion von DMAD **4** und $\text{Ph}_3\text{PC(H)CN}$ **29**.

Die ^{31}P -NMR-Resonanz der Verbindung **118** (102.8 ppm ($^1J_{\text{WP}} = 241.3$ Hz) und 18.7 ppm) liegt im typischen Bereich solcher Verbindungen und soll am Ende dieses Abschnittes mit anderen dargestellten funktionalen 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen verglichen werden. Auch die anderen NMR-spektroskopischen Daten weisen keine Besonderheiten auf. Alle drei ^{13}C -NMR-Resonanzen der Seitenkette konnten eindeutig mittels DEPT-Experimenten zugeordnet werden. Auch hier soll eine Übersicht über NMR-spektroskopische Daten weiterer 2*H*-1,2-Azaphosphol-Derivate am Ende des Kapitels gegeben werden.

Das pos. FAB-MS-Spektrum des Komplexes **118** zeigte einige interessante Fragmentierungswege (Abbildung 16 und Schema 38).

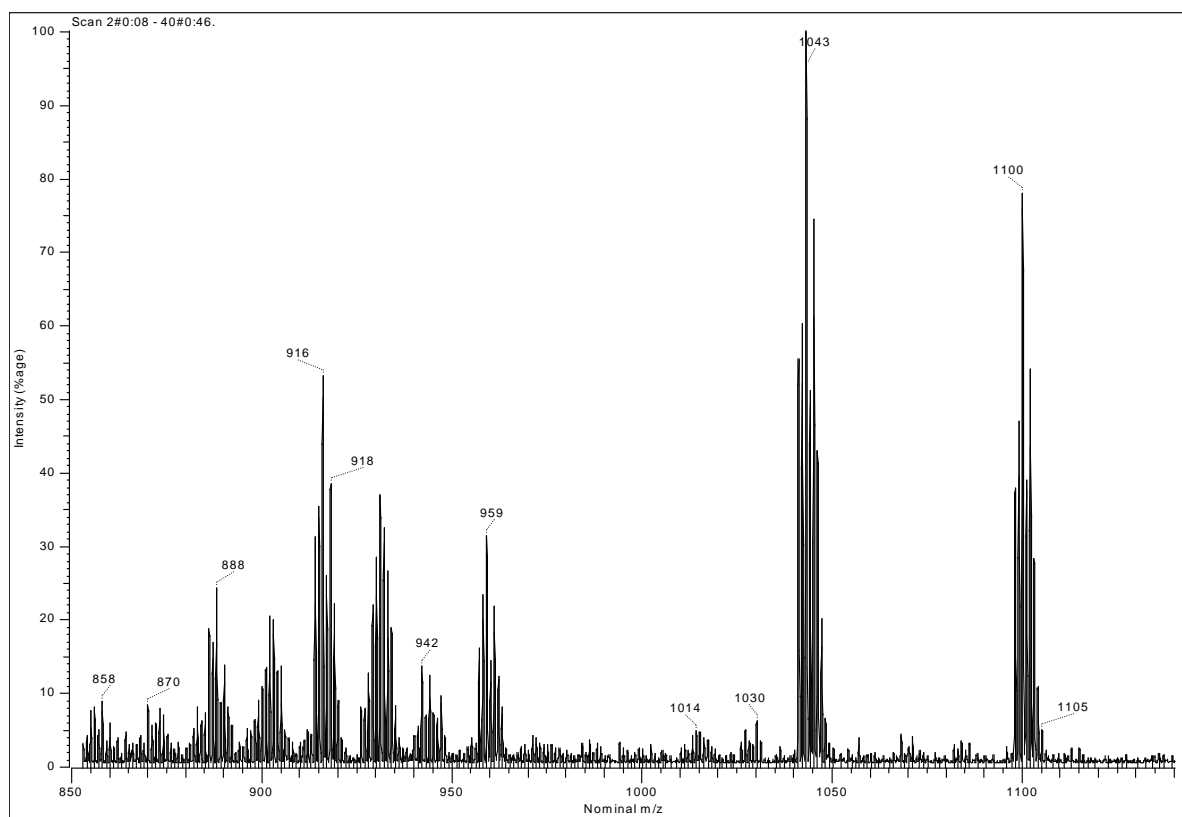
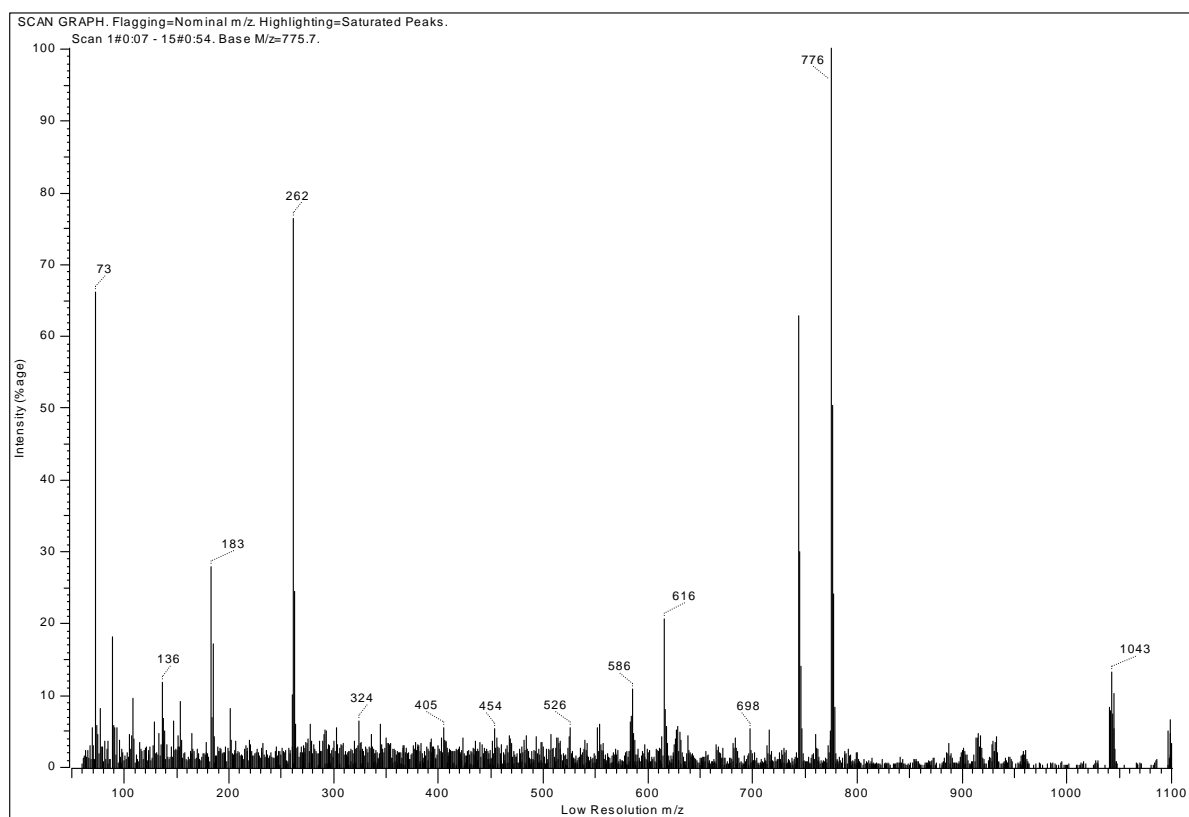
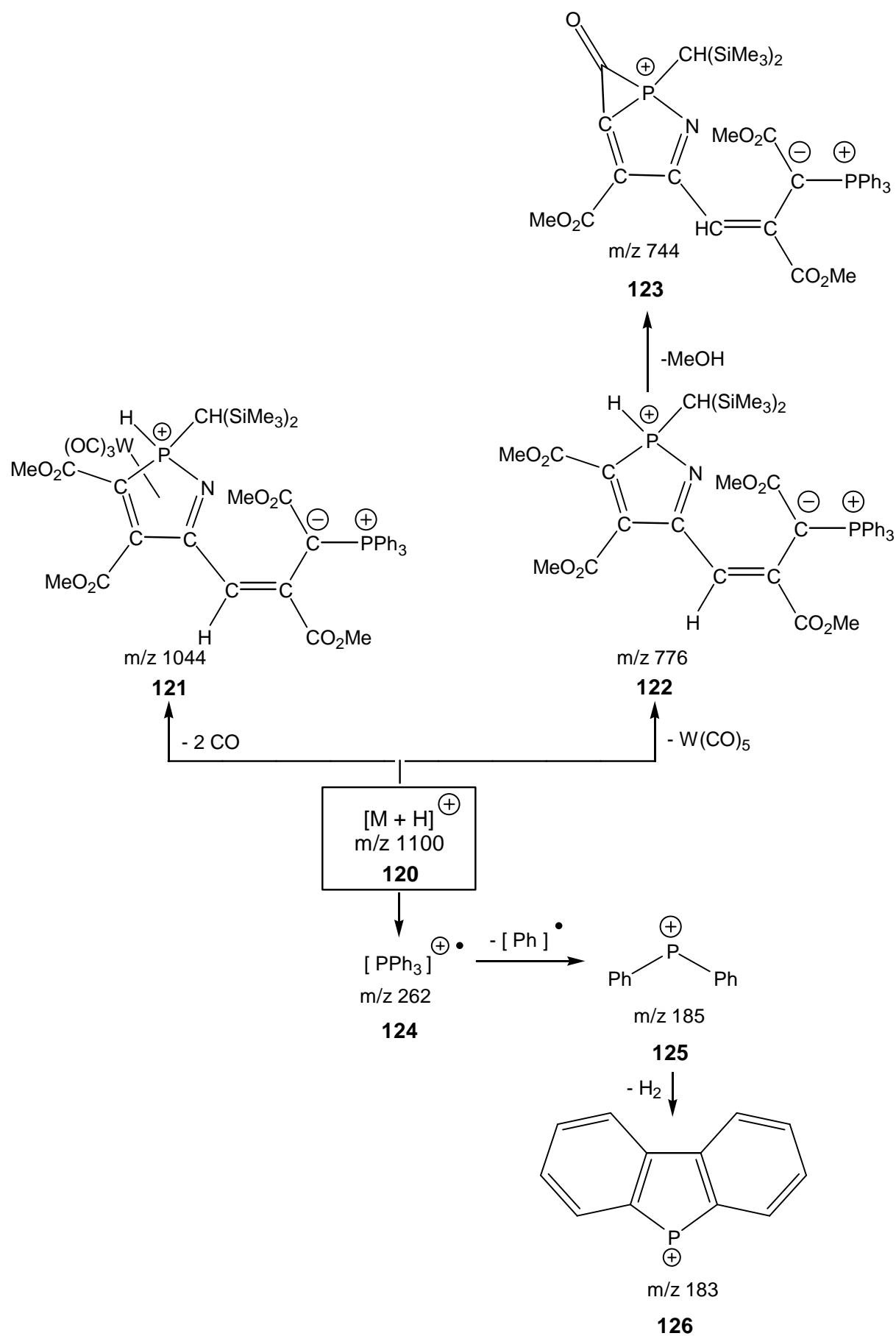


Abbildung 16: *pos.*FAB-Massenspektrum des Komplexes **118**; oben: unterer Massenbereich;
unten: oberer Massenbereich.

Schema 38: Fragmentierungswege des Komplexes **118** unter FAB-Bedingungen.

Erstaunlich ist die Bildung eines Komplexes **121** (m/z 1044) durch den Verlust von zwei Carbonyl-Einheiten des $[M+H]^+$ -Ions, welchem eine μ^5 -Struktur zugeschrieben wird. Des Weiteren kann ein Verlust des kompletten $W(CO)_5$ -Fragments beobachtet werden, durch weitere Umlagerungen und Verlust von Methanol bildet sich wahrscheinlich die epoxidartige Spezies **123**. Eine weitere Fragmentierung ist die Abspaltung des Triphenylphosphanradikalkations **124**. Das PPh_3 -Kation selbst zerfällt dabei unter Ringschluss zum Phosphafulvaven **126** (m/z 183).¹

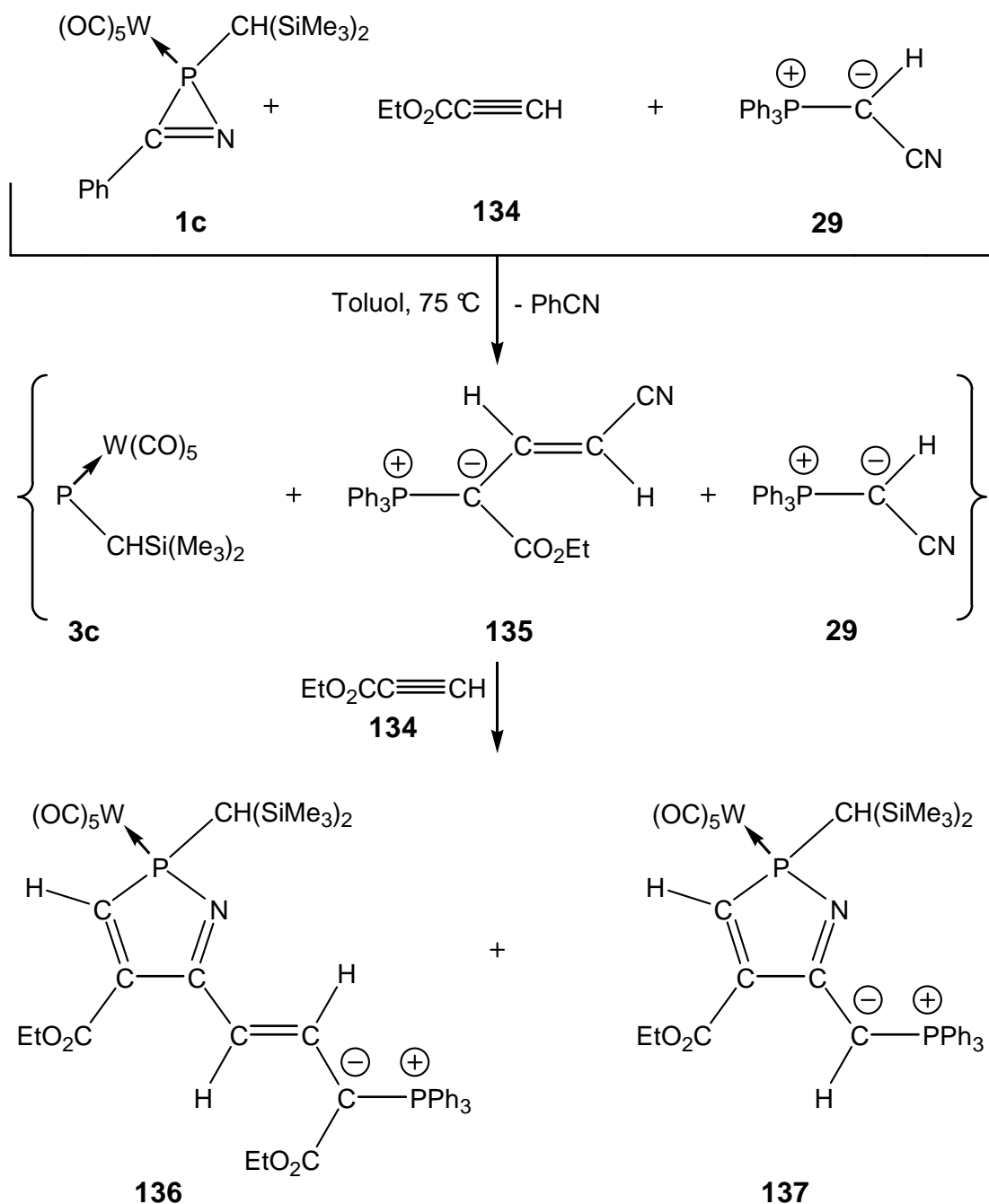
Die Dreikomponentenreaktion von **1c** mit den Nitrilen **35** ($R = SiMe_3$), **36** ($R = SiPh_3$), **37** ($R = SiMe_2iPr$) und DMAD **4** verliefen selektiv zu Produkten **127**, **128** und **129** bei 101.2 ppm mit einer $^1J_{WP} = 238.0$ Hz Kopplung. Bei diesen Produkten handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls um die entsprechenden 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexe.

In der Reaktion von **1c** und terminalen Alkinderivaten, dem Acetylcarsbonsäureethylester, wurde eine überraschende Beobachtung gemacht. Verwendete man die Silyl-substituierten Nitrile **36** und **37** so konnte nur jeweilig Bildung eines Hauptproduktes **130**, **131** festgestellt werden. Die Resonanzen der Produkte im ^{31}P -NMR-Spektrum sind nahezu identisch mit ca. 82 und 22 ppm, die Phosphor-Wolfram-Kopplung beträgt bei allen Produkten etwa 232 Hz. Im Fall des Trimethylsilyl-substituierten Wittig-Ylids **35** können zwei Hauptprodukte **132**, **133** bei ca. 82.1 und 72.5 ppm beobachtet werden, die Qualität des Spektrums ließ es hier aber nicht zu, Phosphor-Wolfram-Kopplung zu erkennen, außerdem konnte auch kein B-Teil der Verbindungen zugeordnet werden.

Die Reaktion von **1c**, **134** und dem unsubstituierten Wittig-Ylid **29** verlief hingegen anders. Wurde 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet, so wurde die Bildung eines Hauptproduktes bei 82.1 ($^1J_{WP} = 229.1$ Hz) und 22.76 ppm beobachtet, ein anderes Produkt bei 75.4 ($^1J_{WP} = 236.7$ Hz) und 14.6 ppm konnte nur in Spuren detektiert werden (Verhältnis 99:1). Wechselte man hingegen das Lösungsmittel und nahm Toluol, so stellte man fest, dass sich beide Produkte im Verhältnis von etwa 1:1 bilden. Durch Tieftemperatur-säulenchromatographie gelang es diese beiden Produkte zu trennen und zu isolieren. Bei den beiden Produkten handelt es sich um die 2*H*-1,2-Azaphosphole **136** und **137** (Schema 39). Ein rückblickender Vergleich dieser ^{31}P -NMR-Daten ließ vermuten, dass es sich bei den Produkten **130-132** um die 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexe mit konjugiertem System

¹ J. M. Miller, *Ph. D. Thesis* 1966, Cambridge University.

handelt und bei Produkt **133** um einen Komplex mit einem „einfachen“ Wittig-Ylid-Substituent.



Schema 39: Bildung der Komplexe **136** und **137** mittels Dreikomponentenreaktion.

Die Bildung der beiden unterschiedlichen Komplexe lässt sich auf die Entstehung zweier unterschiedlicher Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe zurückführen. Diese Bildung rührt daher, dass durch die Reaktion des Wittig-Ylids mit dem Alkin, zwei unterschiedliche gut donierende Nitrile in Lösung sind (**29** und **135**) welche mit dem Phosphandiyl-Komplex **3c**

reagieren können. Diese Komplexe werden anschließend durch das Alkin in einer [3+2]-Cycloaddition abgefangen.

Nicht überraschend war hingegen die Bildung von nur einem Regioisomer in beiden Fällen. Wie ich bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit zeigte,¹ haben die C⁵-Substituenten einen Einfluss auf die Regioselektivität. Mit gut donierenden Resten entsteht vorwiegend das 4-substituierte Regioisomer.

Eine Übersicht über ausgewählte spektroskopische Daten der bislang in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen liefert Tabelle 9. Außer der sehr kleinen J_{PC}-Kopplungskonstanten des C⁵-Atoms konnte festgestellt werden, dass die Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung für das C⁴-Atom immer größer ist, als für das C³-Atom, obwohl dieses direkt an den Phosphor gebunden ist. Daraus folgt, dass die Summe der ²⁺³J_{PC}-Kopplungen größer ist, als die Summe der ¹⁺⁴J_{PC}-Kopplungen. In den Fällen **118**, **136** und **137** beobachtet man zusätzliche Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen (40 bis 50 Hz) des C⁴-Atoms zum Phosphor der Ylid-Gruppe.

Tabelle 9: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten, Protonen entkoppelte Spektren.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ (¹ J _{WP}) [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ (¹ J _{PC}) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ (² J _{PC}) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ (² J _{PC}) PNC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ (¹ J _{PC}) CPh ₃ [ppm, Hz]
118	102.8 (241.3), 18.7	162.2 (12.6)	145.6 (28.7)	157.6	61.2 (116.2)
127	101.2 (–)*, 18.2	–**	–**	–**	–**
128	101.2 (–)*, 18.2	–**	–**	–**	–**
129	101.2 (238.0), 18.8	–**	–**	–**	–**
130	82.1 (250.7), 22.8	–**	–**	–**	–**
131	82.1 (232.0), 22.7	–**	–**	–**	–**
132	82.1 (–)*, 22.4	–**	–**	–**	–**
133	72.5 (–)*, 14.3	–**	–**	–**	–**
136	82.8 (230.2), 25.3	160.5	139.6 (27.6)	169.3 (10.9)	63.9 (117.2)
137	75.9 (237.2), 15.0	158.3 (8.5)	138.5 (44.3, 16.5***)	169.3 (4.8, 11.3)	47.6 (113.3 Hz, 22.7***)

* nicht aufgelöst, ** nicht isoliert, *** ³J_{PC}-Kopplung

¹ R. Streubel, N. Hoffmann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Polyhedron* **2002**, 21, 119.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **118**, **136-137** zeigten die typischen Verschiebungen (ca. 8.1 ppm) für die C^3 -Protonen-Resonanz. Ebenfalls sind die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungen von ca. 31 Hz und in den Fällen der Komplexe **118** und **137** die Fernkopplungen ($^5J_{\text{PH}}$ = ca. 3-4 Hz) typisch für solche Komplexe.

Die aufgenommenen UV-Spektren der Verbindungen **136** und **137** zeigten durch das Auftreten von Absorptionen im langwelligen Bereich ebenfalls das Vorhandensein von konjugierten π -Elektronen-Systemen (Abbildung 17 und 18).

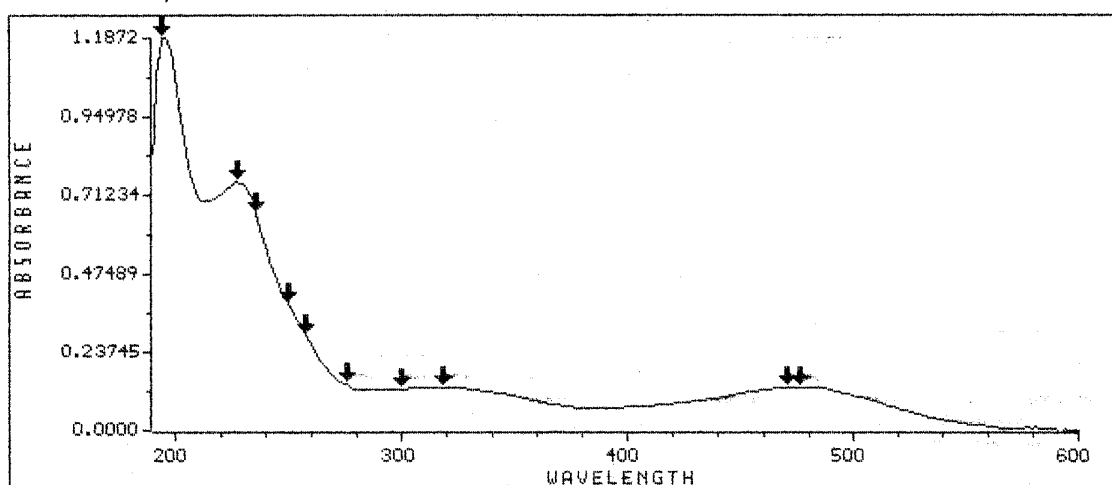


Abbildung 17: UV/vis-Spektrum des Komplexes **136**.

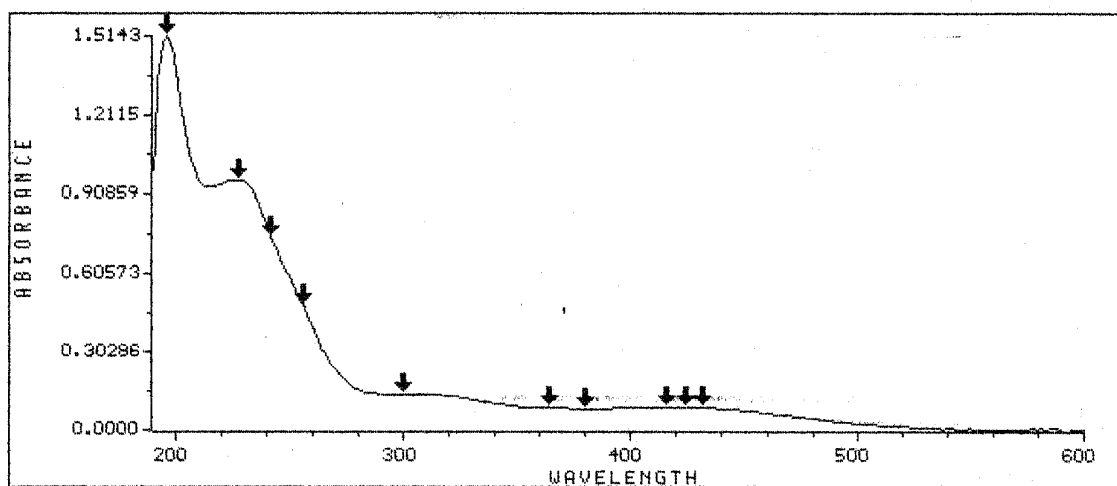


Abbildung 18: UV/vis-Spektrum des Komplexes **137**.

Beim Komplex **137** konnten bei ca. 420-430 nm ($\lg \epsilon$ ca. 3.8) und bei den Komplexen **136** und **137** 470-510 nm ($\lg \epsilon$ ca. 4.1) zusätzliche Absorptionsbanden beobachtet werden. Eine weitere breite Bande konnte bei den konjugierten Systemen bei 478 nm ($\lg \epsilon$ ca. 3.8)

gefunden werden, was ein zusätzlicher Hinweis auf eine ausgedehntes konjugiertes π -Elektronen-System ist.¹

Von den Komplexen **136** und **137** konnten Einkristalle erhalten werden, welche die Konstitutions- und Konfigurationsvorschläge bestätigten (Abbildung 19 und 20).

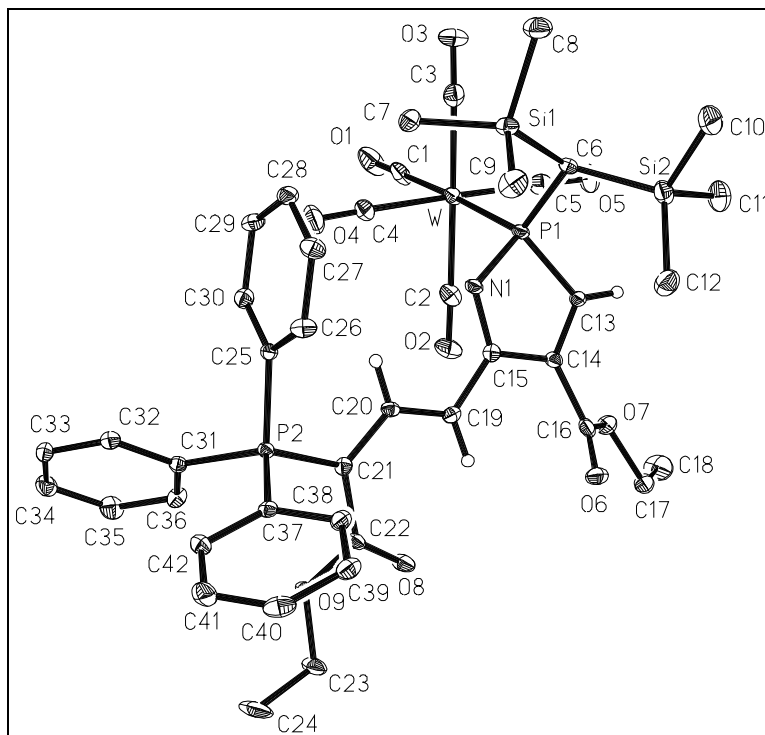


Abbildung 19: Molekülstruktur des Komplexes **136** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

¹ O. I. Kolodiazhnyi, *Phosphorus Ylides* **1999**, Wiley-VCH, Weinheim.

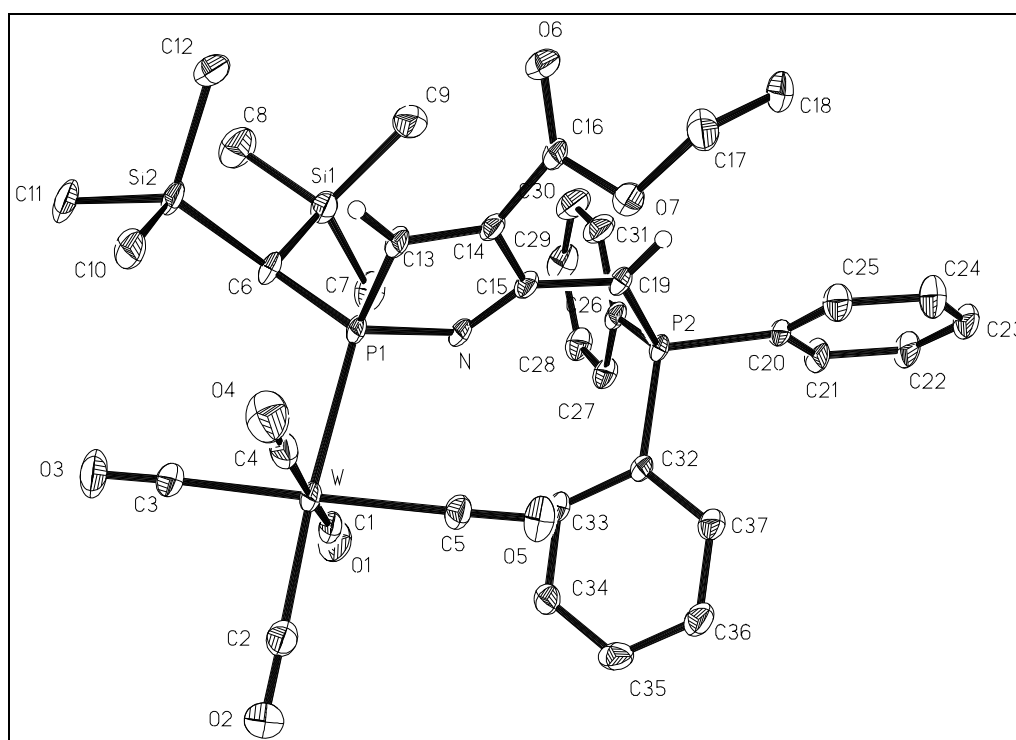


Abbildung 20: Molekülstruktur des Komplexes **137** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Beide Komplexe besitzen Phosphoratome mit einer verzerrt-tetraedrischen Koordinationssphäre und Bindungswinkeln N1-P1-C13 zwischen $93.9(2)^\circ$ (**137**) und $94.09(15)^\circ$ (**136**) bis $116.45(19)^\circ$ (**137**) und $121.51(12)^\circ$ (**136**). Der endocyclische Winkel am Phosphor ist nahezu identisch mit den Werten anderer *2H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexe^{1,2}. Die Erweiterung des Winkels C6-P1-W gegenüber dem idealen Tetraederwinkel lässt sich auf die gegenseitige Einflussnahme der sterisch anspruchsvollen Reste am Phosphor erklären. Die P1-W-Bindungslänge ist im Vergleich zu ähnlichen Komplexen etwas verlängert, entspricht aber den üblichen Werten anderer Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierter *2H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe³. Auffällig ist, dass, obwohl es sich um ein Bis(trimethylsilyl)methyl-substituiertes Derivat handelt, die P1-W-Bindungslänge um etwa 2 pm kürzer ist als bei Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Derivaten welche an C13 und C14 Ester-Gruppen aufweisen. Dieser Umstand könnte die thermische Stabilität begründen und somit die erschwerte Dekomplexierung mit DPPE

¹ R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1492.

² Vergleiche auch Kapitel 3.3.

³ R. Streubel, N. Hoffmann, U. Schiemann, H.-M. Schiebel, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 957.

erklären. Der P1-C6-Bindungsabstand liegt bei 183.8(5) pm (**137**) und 183.3(4) pm (**136**) diese Bindungsweite könnte ebenfalls aus sterischen Gründen erfolgt sein. Die P1-N1-Bindung zeigt mit 168.6(4) pm (**137**) und 168.1(3) pm (**136**) eine signifikante Verlängerung gegenüber dem Standardwert¹ von 165.2 pm für derartige Bindungssituationen, was ebenfalls auf die sterische Situation im Fünfring zurückzuführen ist. Die um 4 pm kürzere P1-C13 Bindung der Verbindungen **136** und **137** (180.6(5) pm (**137**) und 179.7(4) pm (**136**)) als bei den Derivaten, welche am C13 und C14 Ester-Gruppen aufweisen, passt gut ins Bild, da die Substitution hier geringen sterischen Anspruch erhebt. Die restlichen Bindungen innerhalb des Fünfringes weisen keine Besonderheiten auf. Der Bindungsabstand N1-C15 mit 132.6(6) pm (**137**) und 131.3(4) pm (**136**) liegt sehr nahe an anderen 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex-Derivaten. Die C13-C14 und C14-C15 Bindung (133.4(7) pm (**137**) und 133.1(4) pm (**136**) bzw. 150.0(7) pm (**137**) und 149.7(5) pm (**136**)) im Ring stimmen ebenfalls gut mit den Literaturwerten¹ überein. Die Fünfringe sind nicht planar sondern haben einen deutlichen Trend zu einer Briefumschlag-Konformation, wobei die größte Abweichung an C13 liegt (Faltungswinkel zwischen -7.2° (**137**) und 8.7° (**136**)).

Die Bindungslänge C15-C19 der Verbindung **137** ist mit 139.6(7) pm deutlich kürzer als in Verbindung **136** (144.3(5) pm). Interessanterweise geht bei der Verbindung diese Situation der Bindungsabstände mit einer Änderung der Farben einher. Aufgrund der kleinen Torsionswinkel N1-C15-N2-P2 (-5.7° (**137**), -1.5° (**136**)) sind ebenfalls die geometrischen Bedingungen für eine elektronenreiche Wechselwirkung der π -Elektronensysteme des Ringsystems und des C⁵-Substituenten gegeben. Weiterhin ist überraschend, dass diese Konjugation mit einer leichten Bindungsweite der P1-W Bindung einhergeht.

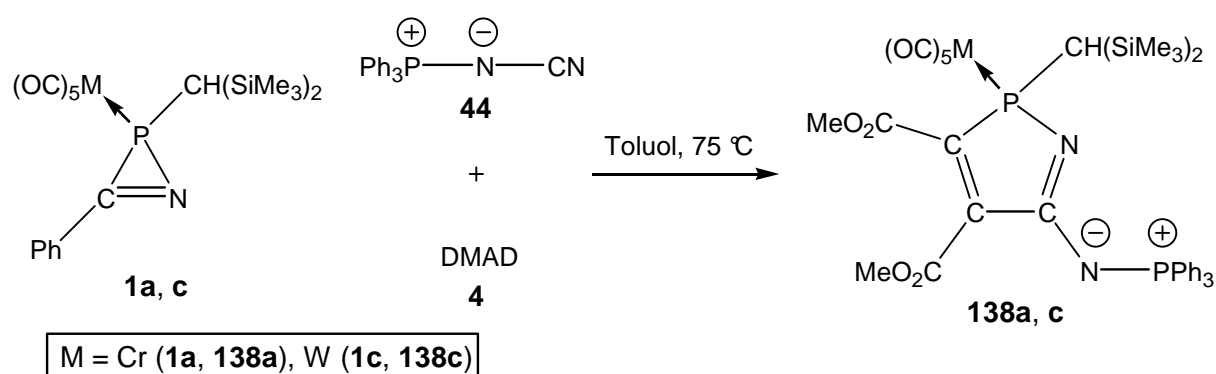
3.3.1.2 Nitrile des Typs R_n-E-CN ($E = N, P$)

3.2.1.2.1 Iminophosphorane des Typs R_3PNCN ($R = Ph, NEt_2, NMe_2, Pip$)

Sehr selektiv (ca. 95 %) verlief die Dreikomponentenreaktion mit **1a**, **1c**, **44** und DMAD **4**. Durch Thermolyse der 2*H*-Azaphosphiren-Komplexe **1a** und **1c** mit äquimolaren Mengen von Ph_3PNCN **44** und DMAD **4** konnte die entsprechenden 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexe **138a** und **138c** synthetisiert werden (Schema 40), wobei eine hohe Selektivität festgestellt wurde. Es war auch keine Veränderung der Selektivität zu beobachten, wenn die Reaktion photochemisch bei $-50^\circ C$ in Diethylether durchgeführt wurde; auch hier war der 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplex **138c** als Hauptprodukt festzustellen.

¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

Fraglich war, ob die Dreikomponentenreaktion eventuell über einen Metallacyclus oder eine Anlagerung an ein Carbonyl-Fragment verläuft und damit die hohe Selektivität zu begründen wäre. Die Durchführung der Thermolyse unter CO-Atmosphäre (Evakuierung des Reaktionsgefäßes und belüften mit CO-Gas) lieferte nur den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplex **138c** als Produkt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion nicht über einen Metallacyclus oder eine Anlagerung an das Carbonyl-Fragment verläuft. Wäre dies der Fall gewesen, so hätte die Durchführung der Reaktion unter CO-Atmosphäre eine Änderung des Reaktionsverlaufes bewirken sollen, da zur Koordination an das Metallfragment CO abgespalten werden müsste.



Schema 40: Darstellung der 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexe **138a** und **138c**.

Unselektiver war der Reaktionsverlauf des 2*H*-Azaphosphiren-Molybdänkomplexes **1b** mit **44** und **4**. Vorübergehend konnte die Bildung eines Produktes mit einer Phosphor-Resonanz bei 106.8 ppm beobachtet werden, was für den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Molybdänkomplex sprechen könnte, dieses Produkt nahm aber im Verlauf der Reaktion ab und es konnte nur noch ein Gemisch von mehreren Phosphorverbindungen beobachtet werden.

Beide 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexe konnten anhand ihrer NMR-spektroskopischen Daten identifiziert werden. Die Resonanzen der Ringphosphor-Atome von **138a, c** sind im Vergleich zu anderen Systemen etwas stärker zu hohem Feld verschoben, was jedoch der Regelfall bei gut donierenden Substituenten ist.^{1,2} Auch der Hochfeld-Shift des Chromkomplexes im Vergleich zu dem Wolframkomplex ist ein in der Literatur bekanntes Phänomen.³

¹ H. Wilkens, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Braunschweig.

² R. Streubel, N. Hoffmann, H.-M. Schiebel, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 957.

³ R. Streubel, A. Ostrowski, U. Rohde, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 257.

Tabelle 10: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **138a** und **138c**, Protonen entkoppelte Spektren, gemessen in CDCl_3 .

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	$\delta^{31}\text{P}$, $P\text{Ph}_3$ [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2J_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2J_{\text{PC}}$) PNC [ppm, Hz]
138a	131.4 (–)	15.0	163.7 (10.3, 5.0**)	149.2 (25.9, 21.8*)	153.6 (8.3, 2.8*)
138c	85.8 (249.6)	14.7	163.1 (14.0)	149.0 (48.1, 25.8*)	153.3

* $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung, ** $^4J_{\text{PC}}$ -Kopplung

Die Konstitution von Verbindung **138c** konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 21).

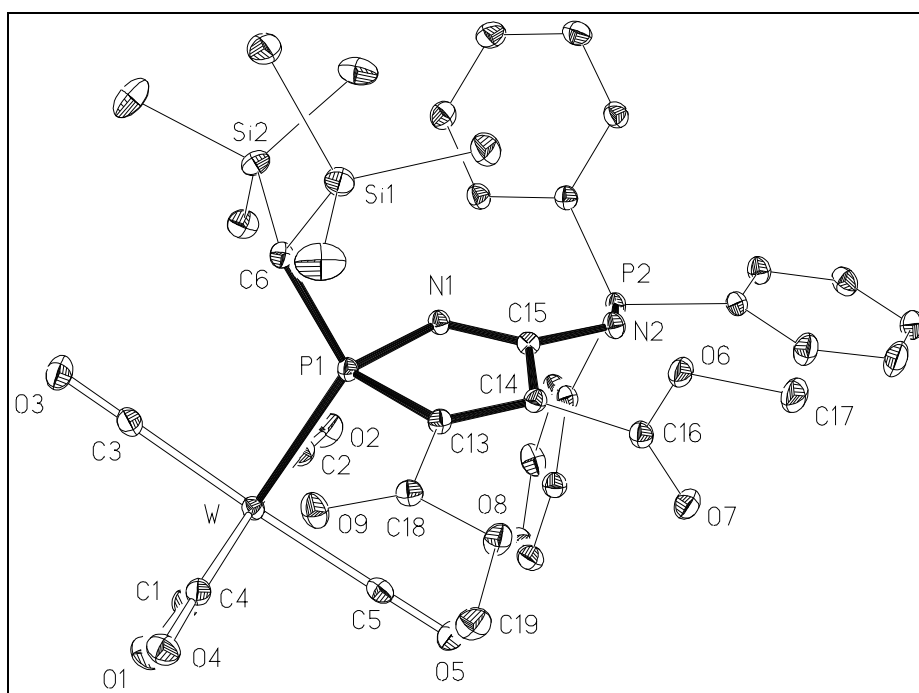


Abbildung 21: Molekülstruktur des Komplexes **138c** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Die P1-W Bindungslänge des Komplexes **138c** ist im Vergleich zu ähnlichen Komplexen etwas verlängert, entspricht aber den üblichen Werten anderer Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierter 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe¹. Auffällig ist, dass der Bis(trimethylsilyl)-methyl-substituierte Komplex die längste P1-W Bindungslänge mit 253.84(4) pm aufweist, dieser Umstand könnte die thermische Instabilität der P-W-Bindung begründen und somit die

¹ R. Streubel, N. Hoffmann, H.-M. Schiebel, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 957.

Dekomplexierung mit DPPE erklären, welche bei anderen Derivaten fehl schlug. Die P1-N1-Bindung zeigt mit 171.1(4) pm eine signifikante Verlängerung gegenüber dem Standardwert¹ von 165.2 pm für derartige Bindungssituationen, was ebenfalls auf die sterische Situation im Fünfring zurückzuführen ist. Die sehr lange P1-C13 Bindung (183.45(16) pm) kann in diesen Fällen durch die anspruchsvolle Substitution am Kohlenstoff und damit einhergehender Beeinflussung der Reste am Kohlenstoff und Phosphor untereinander begründet werden.

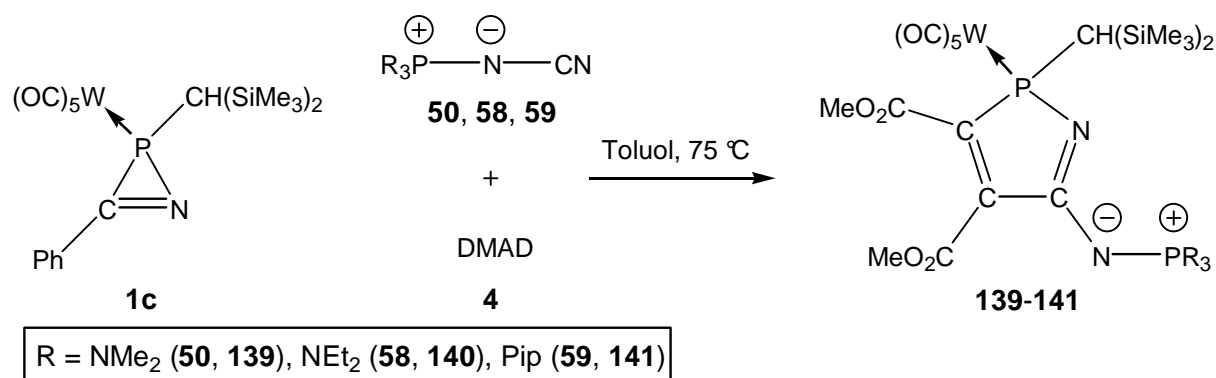
Die restlichen Bindungen innerhalb des Fünfringes weisen keine Besonderheiten auf. Der Bindungsabstand N1-C15 mit 131.1(2) pm liegt sehr nahe an anderen 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex-Derivaten. Die C13-C14 und C14-C15 Bindung (134.5(2) pm bzw. 150.2(2) pm) im Ring stimmen ebenfalls gut mit den Literaturwerten¹ überein.

Die Fünfringe sind nicht planar, die größte Abweichung liegt an C13. Betrachtet man den Winkel P1-C13-C18, so stellt man fest, dass er mit 123.68(11)° der größte Bindungswinkel im Ringgerüst ist. Dies scheint den sterischen Druck des synklinal zur Carbonsäureestergruppe am Kohlenstoff stehenden Wolframpentacarbonyl-Fragments (Torsionswinkel: C18-C13-P1-W -56.7°) zu einer Deformation der Bindungsumgebung am Kohlenstoff zu führen. Der Fünfring hat einen deutlichen Trend zu einer Briefumschlag Konformation, wobei die Atome P1-N1-C13-C14 eine Ebene bilden (Torsionswinkel zwischen -2.7°).

Die Bindungslänge C15-N2 liegt mit 134.7(2) pm im Bereich der üblichen Literaturwerte.¹ Der Torsionswinkel N1-C15-N2-P2 liegt bei -18.9°. Dies deutet auf eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung zwischen dem Ringsystem und dem Substituenten hin. Die NPh₃-Gruppe nimmt eine *s-cis*-Konfiguration bezüglich der C15-N2 Bindung ein. Außerdem hat es den Anschein, dass die NPh₃-Gruppe eine leichte Bindungsweitung der P1-W Bindung zur Folge hat.

Geht man von den *P*-Phenyl-substituierten Nitrilen zu den *P*-Bis(organylamino)-substituierten Iminophosphoranen **50**, **58-59** über, so gelangt man auch hier zu den entsprechenden 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen (Schema 41).

¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

Schema 41: Dreikomponentenreaktion von **1c** mit **50, 58-59** und DMAD **4**.

Die Reaktionen verliefen nicht ganz so selektiv wie mit dem Nitrilderivat **44**, aber dennoch konnten die Komplexe **139-141** anhand ihrer ^{31}P -NMR Daten als Hauptprodukte identifiziert werden (Tabelle 11).

Tabelle 12: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **138c**, **139-141**.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1\text{J}_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	$\delta^{31}\text{P}$, PPh_3 [ppm, Hz]
138c	85.8 (249.6)	14.7
139	82.2 (249.5)	28.6
140	82.3 (–)	25.6
141	82.6 (234.0)	21.6

Um die bereits sehr hohe Selektivität der oben beschriebenen Reaktionen noch zu steigern wurde anstelle des Bisyl-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c** der Cp*-substituierte Komplex **89** eingesetzt. Die Selektivitätssteigerung und die eventuelle Möglichkeit zu Käfigverbindungen zu gelangen, welche bei Verwendung dieses Phosphandiyl-Metallkomplex-Precursors immer wieder beobachtet wurde^{1,2}, waren die Motivation einen anderen Phosphandiyl-Komplex-Precursor zu verwenden.

Gerade die Suche nach neuen, effektiven Syntheserouten und chiralen nicht racemisierbaren trivalenten Phosphor(III)-Verbindungen, welche eventuell zu einer Verbesserung der asymmetrischen Katalyse führen könnten,³ stellt eine große Herausforderung der Organophosphor Chemie dar. Frühe Untersuchungen von Shell 1966 zeigten, dass cyclische *tert.*-Phosphane in der Hydroformulierung bessere Ergebnisse liefern als Tri(*n*-butyl)-

¹ R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, *19*, 475.

² U. Rohde, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 215.

³ F. Mathey, *Phosphorus-carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* **2001**, Pergamon, Amsterdam, Kapitel 7, Seite 753.

phosphan.¹ Burk² zeigte 1990 das C₂-symmetrische Chelatliganden auf der Basis von Phospholanen (DuPHOS) eine wichtige Rolle in der katalytischen Hydrierung von funktionalen Alkenen spielen. Mathey³ und Réau⁴ berichteten erstmals über die Verwendung von 1-Phospha-norbornadien **142**, synthetisiert durch eine [4+2]-Cycloaddition eines 2*H*-Phosphols und Tolan,⁵ in der Hydrierung⁴ und Hydroformylierung.⁵ Das gleiche Ligandsystem wurde von Hermann et al. etwas modifiziert (NORBOS (**143**)) und in der Zweiphasen-Hydroformylierung von Propen eingesetzt.⁶ Abermals Mathey et al. entwickelten das sog. BIPNOR⁷ als bidentalen Liganden und verwendeten ihn in der asymmetrischen Isomerisation von cyclischen Dienen, wo er bessere Ergebnisse lieferte als das bis dahin verwendete BINAP.⁸

Mit diesem Hintergrund und der großen Vielzahl von synthetisierten polycyclischen Phosphanen¹ und Phosphor-Kohlenstoff-Käfig-Verbindungen^{1,9} mit ringverbindenden Phosphoratomen ist es überraschend, dass bis jetzt erst wenige Untersuchungen über ihren Einsatz als Kokatalysatoren durchgeführt wurden. Ein Problem ist die Verfügbarkeit dieser Käfig-Verbindungen, da sie häufig ausgehend von Phosphaalkinen dargestellt werden und so die Synthese der Käfige, wie z.B. **144**, nicht ganz einfach sind,¹⁰ wobei es natürlich auch hier einige Ausnahmen gibt (**145**) (Abbildung 22).¹¹

¹ Shell Internationale, Research Maatschappij N. V., *Neth. Pat.* 6 516 164, **1966**, *Chem. Abstr.* **1967**, 66, 28392r.

² M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Organometallics* **1990**, 9, 2653.

³ F. Mathey, D. Neibecker, A. Brèque, *Fr. Pat.* 2 588 197, **1987**, *Chem. Abstr.* **1987**, 107, 219468v.

⁴ D. Neibecker, R. Réau, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 479, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 500.

⁵ F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4595.

⁶ W. A. Hermann, C. W. Kohlpainter, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal.* **1995**, 97, 65.

⁷ M.-O. Bevierre, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 1.

⁸ T. Faitg, J. Soulié, J.-Y. Lallemand, F. Mercier, F. Mathey, *Tetrahedron* **2000**, 56, 101.

⁹ R. Streubel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 436.

¹⁰ P. Binger, S. Leininger, M. Regitz, U. Bergsträßer, J. Bruckmann, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 215.

¹¹ U. Rohde, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 215.

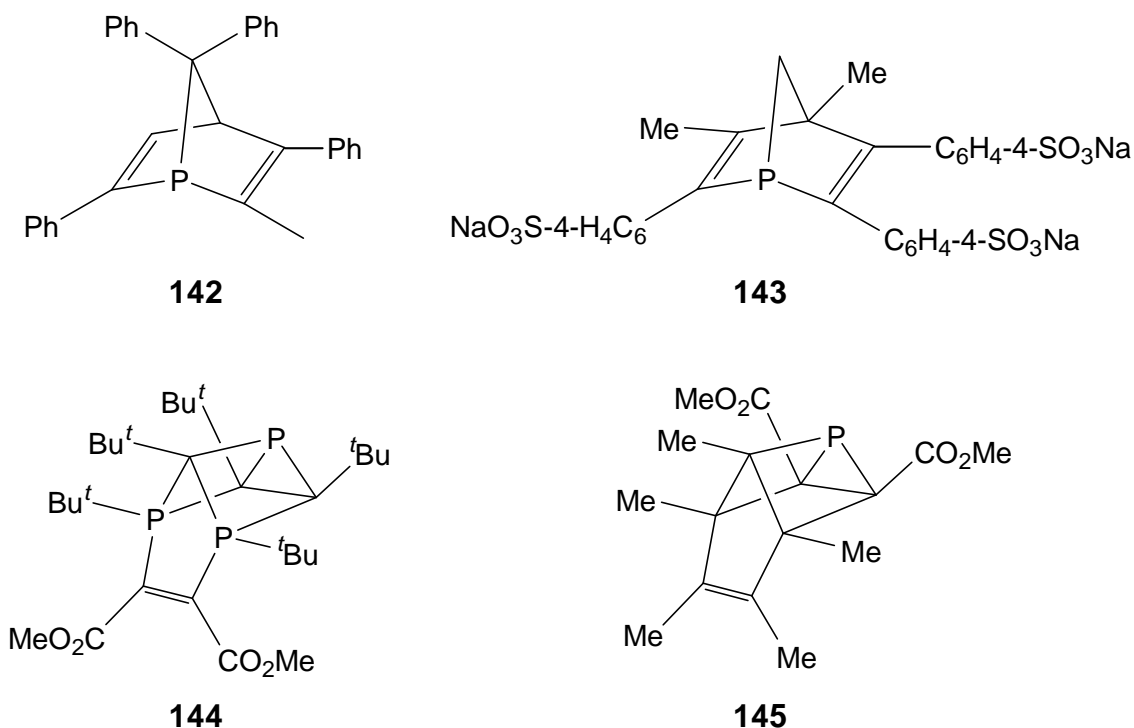


Abbildung 22: Verschiedene P-C-Käfig-Verbindungen.

Aufgrund der eben genannten Gründe ist auch das Gebiet der Phosphor-Stickstoff-Kohlenstoff-Käfig-Verbindungen, wie z.B. **146**¹ und **147**,² von großem Interesse (Abbildung 23).

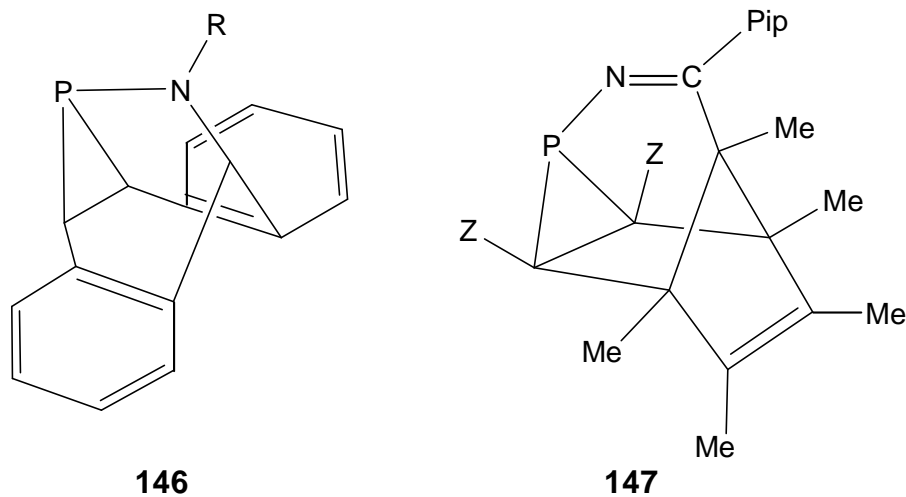


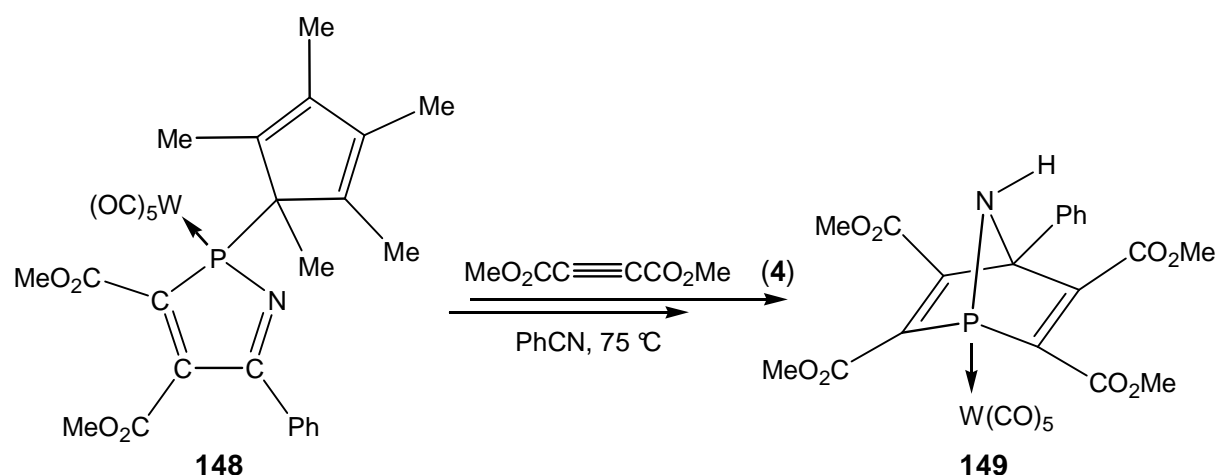
Abbildung 23: Verschiedene P-N-C-Käfig-Verbindungen.

¹ J. Liedtke, H. Rügger, S. Loss, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2479.

² R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, *19*, 475.

Grützmaier et al. konnten zeigen, dass Verbindung **146** erstaunlich stabil unter oxidativen Bedingungen ist und dass solche Verbindungen eventuell Vorteile gegenüber anderen Phosphor-Käfigverbindungen aufgrund ihrer geringen Valenzwinkelsumme am Phosphoratom ($\Sigma^\circ\text{P}$) haben könnten, welche unter 270° liegen, z.B. $\Sigma^\circ\text{P} \cong 255^\circ$ (**146**) und $\Sigma^\circ\text{P} \cong 263^\circ$ (**147**). Außerdem zeigte er, dass **146** als neuartiger Ligand in der katalytischen Hydrosilylierung verwendet werden kann.¹ Des Weiteren ist bemerkenswert, dass die Vorteilhaftigkeit von Phosphanen mit einer Valenzwinkelsumme von weniger als 270° von Orpen und Connolly theoretisch vorhergesagt wurde.²

Die Darstellung von mono- und polycyclischen Phosphor-Stickstoff-Kohlenstoff-Käfig-Verbindungen mit Hilfe des Cp*-substituierten 2*H*-Azaphosphiren-Komplexes **89** unter Ausnutzung der instabilen exocyclischen P-C-Bindung, wurde bereits 1999 von Streubel et al. genutzt (Schema 42).^{3,4}



Schema 42: Darstellung des ersten 7-Aza-1-phosphanornbornadien Komplexes **149**.

Erhitzt man Komplex **148** in Benzonitril und Gegenwart von DMAD **4** so wird der bicyclische Heterocyclus **149** gebildet, der erste 7-Aza-1-phosphanornbornadien-Komplex. Mit diesem Hintergrund war es das Ziel, neue Derivate des Komplexes **149** zu synthetisieren.

Die Umsetzung von 2*H*-Azaphosphiren Komplex **89**, Ph_3PNCN (**44**) und DMAD (**4**) führte zum gewünschten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplex **150**, der jedoch nicht mit DMAD (**4**) zu einem neuen 7-Aza-1-phosphanornbornadien-Derivat umgesetzt werden konnte. Stattdessen

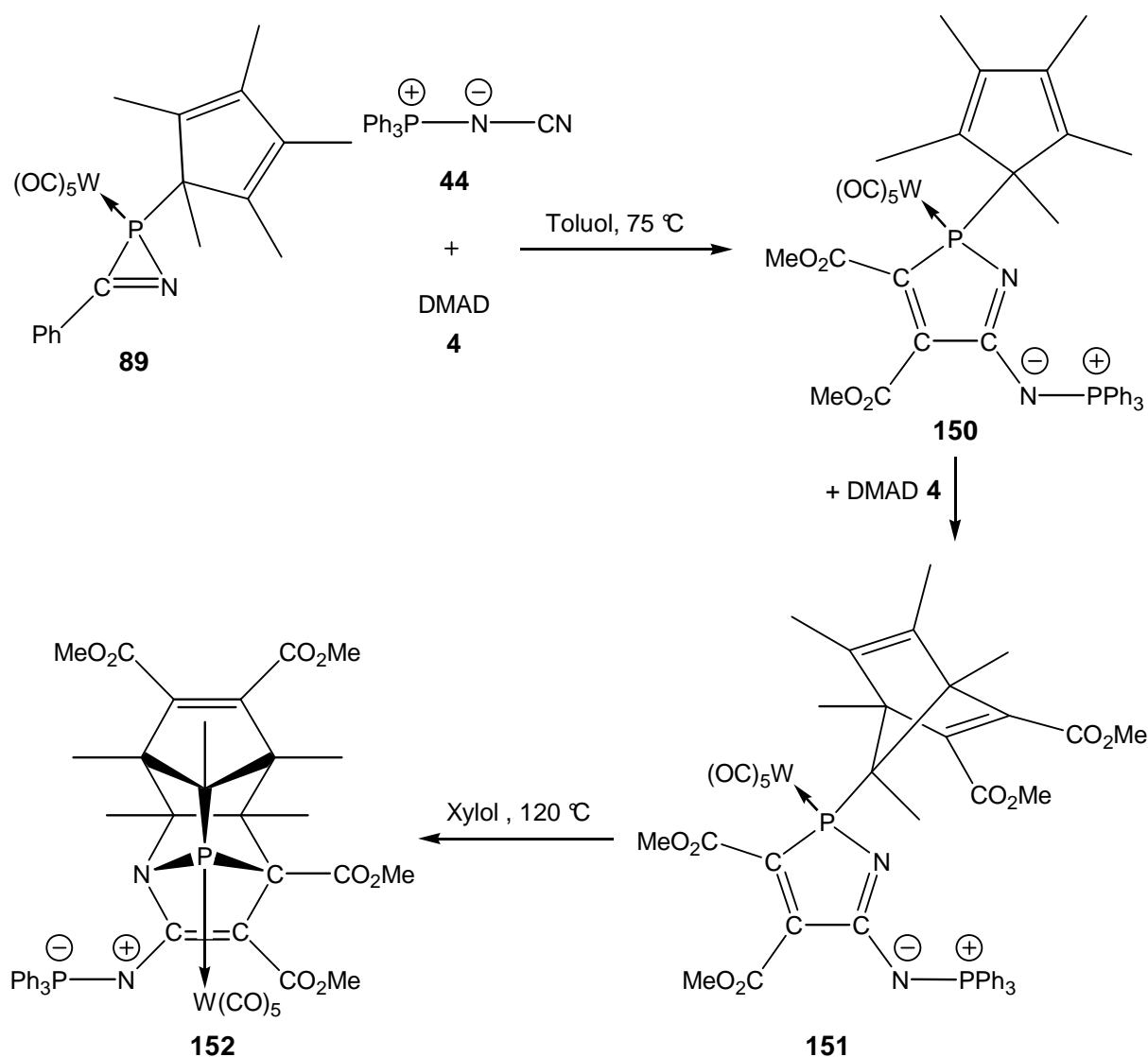
¹ J. Liedtke, S. Loss, C. Widauer, H. Grützmaier, *Tetrahedron* **2000**, 56, 143.

² A. G. Orpen, N. G. Connolly, *Organometallics* **1990**, 9, 1206.

³ R. Streubel, *Top. Curr. Chem.*, **2002**, 223, 1.

⁴ R. Streubel, H. Wilkens, U. Rohde, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1567.

fand eine interne [4+2]-Cycloaddition von DMAD mit dem Pentamethylcyclopentadien-Substituenten von **150** statt, so dass Komplex **151** entstand. Um eventuell eine thermische Spaltung des *P*-Substituenten zu erreichen wurde der 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **151** in Xylol auf 120 °C erhitzt. Eine Spaltung des Substituenten konnte nicht beobachtet werden, stattdessen fand eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion statt, in welcher die neuartige Käfigverbindung **152** gebildet wurde (Schema 43).



Schema 43: Darstellung der neuartigen P,N,C-Käfigverbindung **152**.

Alle Reaktionen verliefen nahezu quantitativ, so dass dies ein neuer effizienter Zugang zu einer potentiell chiralen P,N,C-Käfigverbindung darstellt. Um zu prüfen, ob der Ligand freigesetzt werden kann, wurde die Umsetzung der Käfigverbindung **152** mit DPPE oder Schwefel untersucht, wobei jedoch keine selektiven Reaktionen erfolgten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum war im ersten Fall die Bildung von $\text{DPPE}(\text{W}(\text{CO})_4)$ zu beobachten, so dass angenommen werden kann, dass eine Dekomplexierung des Phosphor-Liganden erfolgt sein

musste; dieser konnte aber nicht spektroskopisch beobachtet werden. Im zweiten Fall, verlief die Reaktion sehr unselektiv, so dass keinerlei weitere Aussagen gemacht werden können.

Die NMR-spektroskopischen Daten der reinen Verbindung **152** zeigen z.B. eine deutliche Entschirmung des Phosphorzentrums. Eine eventuell vergleichbare Situation wurde auch im Fall des Tetrakis(tert.-butyl)-1,3,5,7-tetraphosphacubans¹ gefunden. In diesem Fall wurde die ³¹P-Resonanz bei 257.4 ppm gemessen und versucht durch Verlagerung von Elektronendichte am Phosphor zum Kohlenstoff zu erklären.

Des Weiteren ist der exocyclische Phosphor von **152** mit 1.3 ppm stärker hochfeldverschoben als in den Komplexen **150** und **151** (18.1 ppm (**150**) und 18.4 ppm (**151**)), wofür es aber bis jetzt keine Erklärung gibt.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe **150** bis **152** wurden soweit wie möglich durch die Aufnahme von 2D-Spektren gelöst (HSQC und HMBC). Eindimensionale ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden (bei Feldstärken von 4.7 T und 9.4 T) aufgenommen, so dass vorhandene Kopplungen mit dem Phosphor eindeutig zugeordnet werden konnten.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Signale der PPh₃-Gruppe der Komplexe **150** bis **152** bieten keine besondere Aufspaltung und sollen deshalb hier nicht diskutiert werden. In den Spektren des Cp*-substituierten Azaphosphol-Komplexes **171** konnten die ¹³C- und ¹H-Signale der jeweiligen Ester-Gruppen durch Korrelationsspektren eindeutig zugeordnet werden. Da aber keine Korrelation mit anderen außenstehenden Kernen bestand, konnte nicht gesagt werden, welche Ester-Gruppe welche ist. Die Zuordnung der Cp*-Signale beginnt mit einer großen ³J_{PH}-Kopplung von 15.0 Hz der Protonen der Methylgruppe am quartären sp³-Kohlenstoff (Cp*-C¹). Durch Auswertung der ²J_{CH}- und ³J_{CH}-Korrelation der ¹H- und ¹³C-Signale konnten alle weiteren Signale der Cp*-Gruppe zugeordnet werden. Aufgrund des chiralen Phosphoratoms sind die Atome C² und C⁵ sowie C³ und C⁴ nicht äquivalent und somit auch nicht ihre Methylgruppen. Es sei noch angemerkt, dass C,H-Korrelationen über die Doppelbindung des Cp*-Substituenten bis zu drei Bindungen gefunden wurden; hingegen wurden keine Korrelationen über die Einfachbindung von C³/C⁴ gefunden z.B. gab es keinen Crosspeak für C^{3/4}-Me oder C^{4/3}-Me-Gruppen. Die Kohlenstoffatome des 2H-1,2-Azaphosphol-Ringes zeigten keine HMBC-Korrelationen zu irgendwelchen Protonen. Das am meisten entschirmte Kohlenstoffatom (166.5 ppm) ist aufgrund seiner Nähe zum Stickstoff das C⁵. Von den verbleibenden Ringatomen besitzt das C⁴ (149.4 ppm) ²J_{PC}- und ³J_{PC}-Kopplungen (18.9 und 26.1 Hz) während C³ (151.6 ppm) ¹J_{PC}- und ⁴J_{PC}-Kopplungen (4.4 und 2.7 Hz) erfährt.

¹ T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. Kreutzer, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013.

Die Auswertung der NMR-Daten für Komplex **151** erfolgte auf gleichem Wege. Die beiden Estergruppen am 5-Ring konnten eindeutig von denen am Norbornadienring unterschieden werden, da im Falle des Fünfringes die Carbonyl-Kohlenstoff-Atome mit dem Phosphoratom koppeln. Die Zuordnung der Methylgruppen des Pentamethylnorbornadien-Substituenten beginnt mit den Protonen der 7-Methylgruppe, welche durch die Kopplung mit dem ^{31}P -Kern identifiziert werden konnten. Die Protonen der Methylgruppe am Brückenkopf des Norbornadien-Substituenten sind stark abgeschirmt (0.08 ppm), während die gegenüberliegenden Protonen eine „normale“ Verschiebung von 1.59 ppm aufweisen. Ein Erklärung für diese Abschirmung könnten die aromatischen Ringe der Triphenylphosphan-Gruppe darstellen oder eine der Carbonyl-Gruppen des Wolframpentacarbonyl-Fragments. Da von diesem Komplex keine Röntgenstruktur aufgenommen wurde, handelt es sich hierbei nur um Interpretationsvorschläge. Die extreme Entschirmung des Brückenkohlenstoffatoms C^7 (90.5 ppm), ein sp^3 -Kohlenstoff mit Phosphor als dem einzigen polarisierenden Substituenten, stimmt gut mit den Werten für Norbornadien (75.1 ppm)¹ selbst überein, wobei hier noch eine Steigerung durch die Anwesenheit von ein oder zwei Methyl-Gruppen erreicht wird.

Für die Käfig-Verbindung **152** wurden alle ^{13}C - und ^1H -Verschiebungen des zentralen 1-Aza-11-phosphatetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-dien Systems mittels Crosspeaks aus dem HSQC- und HMBC-Spektrum ermittelt. Außer den Methylkohlenstoffen (C-Methyl und Ester-O-methyl) und der $\text{W}(\text{CO})_5$ Gruppe zeigt nur der Kohlenstoff der 9,10-Doppelbindung keine Korrelation mit entfernten Protonen. Diese Kohlenstoffatome besitzen sehr unterschiedliche Verschiebungen (159.8 und 98.6 ppm), was charakteristisch für push-pull substituierte Doppelbindungen ist.

Im EI-Massenspektrum (Abbildung 23) weisen alle drei Komplexe **150-152** die Gemeinsamkeit der Spaltung der ylidischen P,N-Bindung auf, so dass $[\text{Ph}_3\text{P}]^{+\bullet}$ **124** generiert wird (m/z 262). Die weitere Umwandlung dieses Fragments wurde in Kapitel 3.3.1.1.3 (Schema 44) und der Literatur² beschrieben. Eine weitere wichtige Fragmentierung ist die Abspaltung des $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragments aus **153**. Bei der Käfigverbindung **152** konnte eine Umlagerung des Polycyclischen Ringes von $\text{M}^{+\bullet}$ unter Bildung eines Pyridin-Radikal-Kations **157** (m/z 498) beobachtet werden (Schema 44).

¹ T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. Kreutzer, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013.

² J. M. Miller, *Ph. D. Thesis* **1966**, Cambridge University.

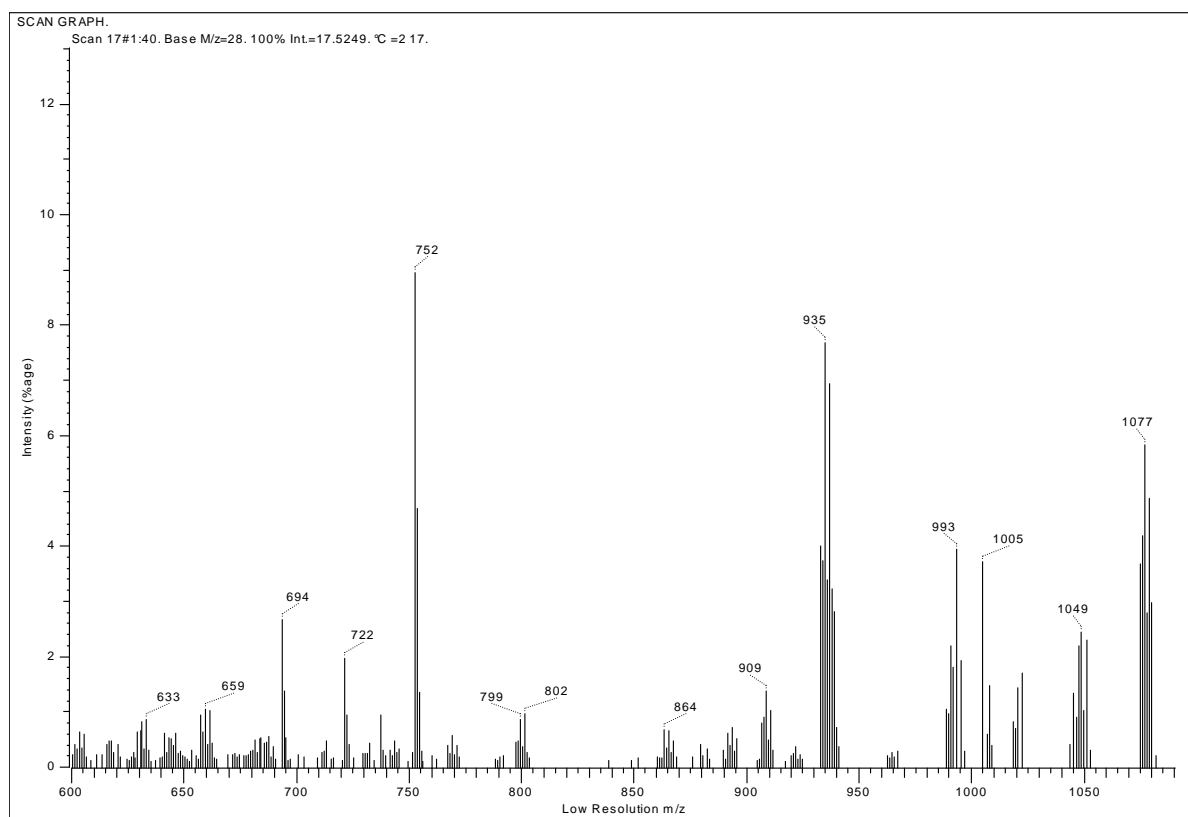
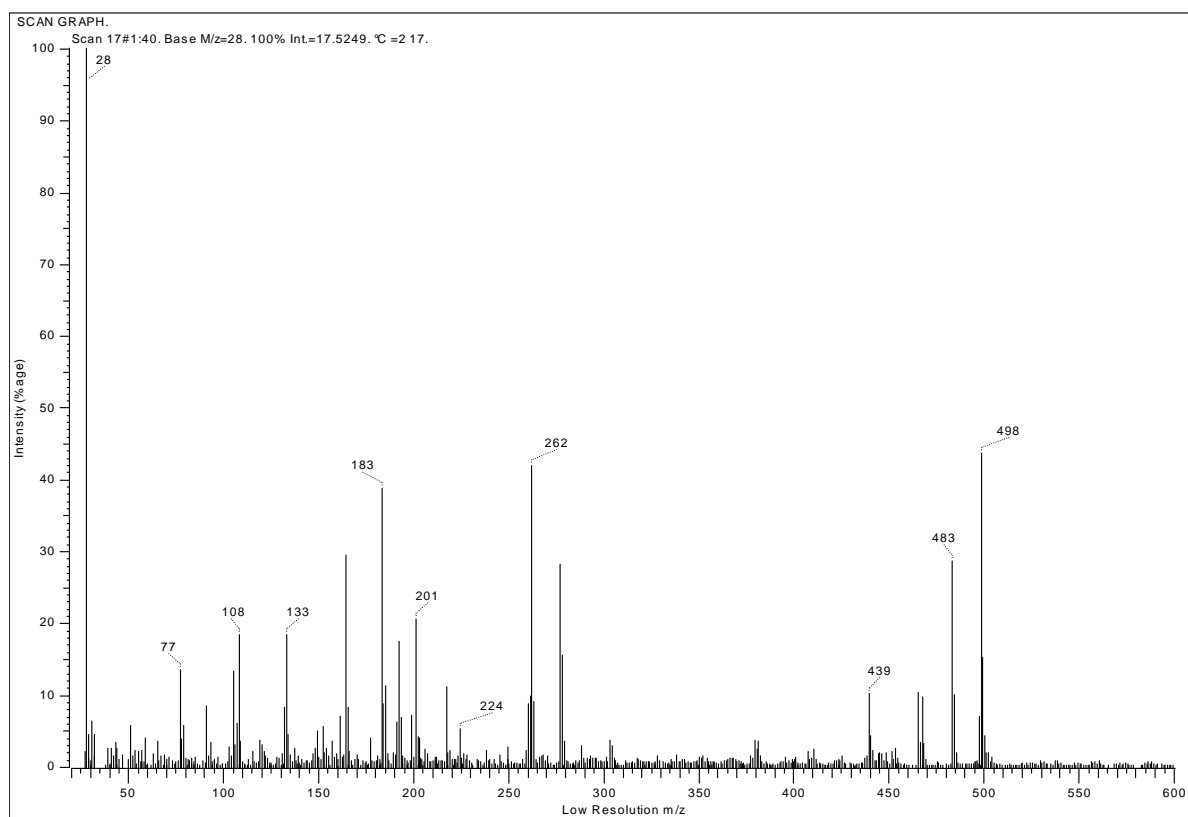
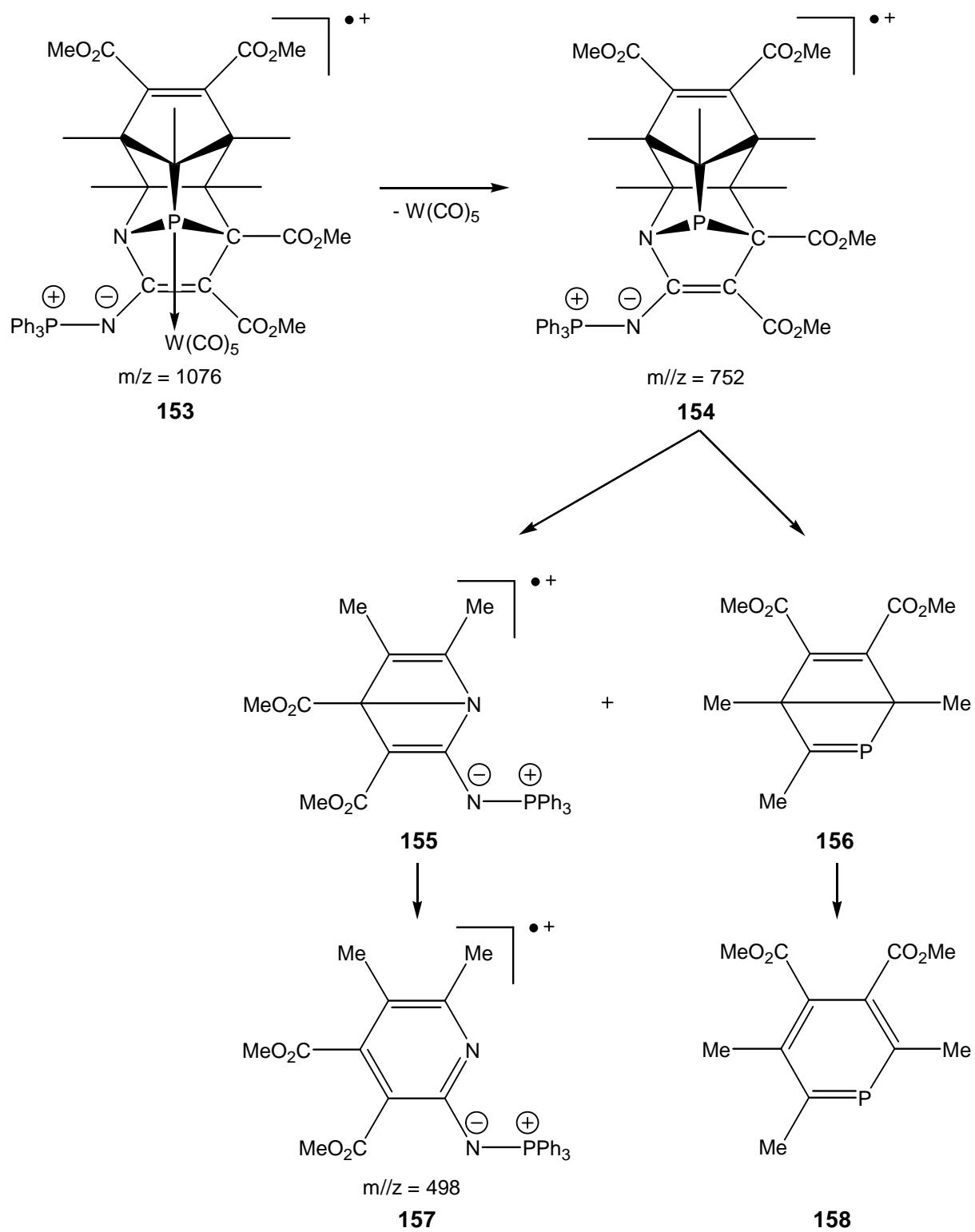


Abbildung 23: EI-Massenspektren des Komplexes **152**; oben: unterer Massenbereich; unten: oberer Massenbereich.

Schema 44: Postulierter EI-induzierter Zerfall der Käfig-Verbindung **152**.

Die Strukturen der Komplexe **150** und **152** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen eindeutig bestätigt. Wie der Vergleich zu dem Cp*-substituierten-Diazaphosphol-Wolframkomplex **159**¹ oder anderen (Abbildung 24) zeigte, ergaben die molekularen Strukturparameter von **150** nur geringe Unterschiede.

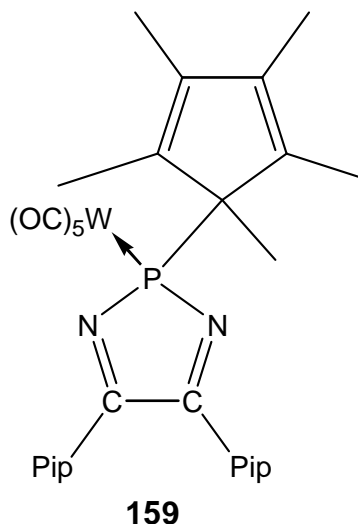


Abbildung 24: {[4,5-Bis(*N*-piperidino)-2-(1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl)-2*H*-1,3,2-diazaphosphole- κ^P]pentacarbonyltungsten(0)} **159**.

Die koordinative Umgebung des Phosphoratoms von **150** besitzt eine verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen ca. 93.71(11)° (N1-P1-C16) bis 123.61(9)° (C6-P1-W). Der kleine endocyclische Winkel am Phosphor wird durch das Fünfringsystem erzwungen und ist nahezu identisch mit den Werten anderer 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen². Die Erweiterung des Winkels C6-P1-W gegenüber dem idealen Tetraederwinkel lässt sich auf die gegenseitige Einflussnahme der sterisch anspruchsvollen Reste am Phosphor erklären. Die P1-W Bindungslänge ist im Vergleich zu ähnlichen Komplexen etwas verlängert entspricht aber den üblichen Werten von Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierter 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe³. Der Bindungsabstand P1-C6 liegt bei etwa 188.6(3) pm diese Bindungsweite könnte ebenfalls aus sterischen Gründen erfolgt sein. Sie übertrifft sogar die des Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen (183.12(16) pm), was für den sterischen Anspruch des Cp*-Substituenten spricht. Die P1-N1-Bindung zeigt mit

¹ R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, 19, 475.

² R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1492.

³ R. Streubel, N. Hoffmann, H.-M. Schiebel, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 957.

169.1(2) pm eine signifikante Verlängerung gegenüber dem Standardwert¹ von 165.2 pm für derartige Bindungssituationen, was ebenfalls auf die sterische Situation im Fünfring zurückzuführen ist. Die sehr lange P1-C16 Bindung (183.2(3) pm) kann in diesen Fällen durch die anspruchsvolle Substitution am Kohlenstoff und damit einhergehender Beeinflussung der Reste am Kohlenstoff und Phosphor untereinander begründet werden.

Die restlichen Bindungen innerhalb des Fünfringes weisen keine Besonderheiten auf. Der Bindungsabstand N1-C18 mit 130.6(3) pm liegt sehr nahe an anderen 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex-Derivaten. Die C16-C17 und C17-C18 Bindungen (133.8(3) pm bzw. 149.8(3) pm) im Ring stimmen ebenfalls gut mit den Literaturwerten¹ überein.

Der Fünfring hat einen deutlichen Trend zu einer Briefumschlag Konformation, wobei die Atome P1-N1-C16-C17 eine Ebene bilden (Torsionswinkel zwischen -2.6°).

Die Bindungslänge C18-N2 ist mit 134.3(3) pm etwas kürzer als in den oben erwähnten Diazaphosphol-System **159** (136.7(3) pm bzw. 137.0(3) pm), was auf eine mögliche Wechselwirkung des Substituenten mit dem Ringsystem hinweisen könnte. Der Torsionswinkel N1-C18-N2-P2 liegt bei 0.3° . Dies deutet auf eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung zwischen dem Ringsystem und dem Substituenten hin. Die NPh₃-Gruppe nimmt eine s-cis-Konfiguration bezüglich der C18-N2 Bindung ein. Außerdem hat es den Anschein, dass die NPh₃-Gruppe eine leichte Bindungsweitung der P1-W Bindung zur Folge hat.

Der Cp*-Rest und der Azaphosphol-Ring liegen ekliptisch zueinander. Im vergleichbaren Cp*-substituierten-Diazaphosphol-Wolframkomplex **159**² steht der Cp*-Rest gegenüber der exocyclischen P-C-Bindung. Dies hat aber keinen Effekt auf die korrespondierende P1-C6-Bindung (**150**: P1-C6 188.6(3) pm and **159**: P1-C8 187.7(2) pm) (Abbildung 25).

¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

² R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, *19*, 475.

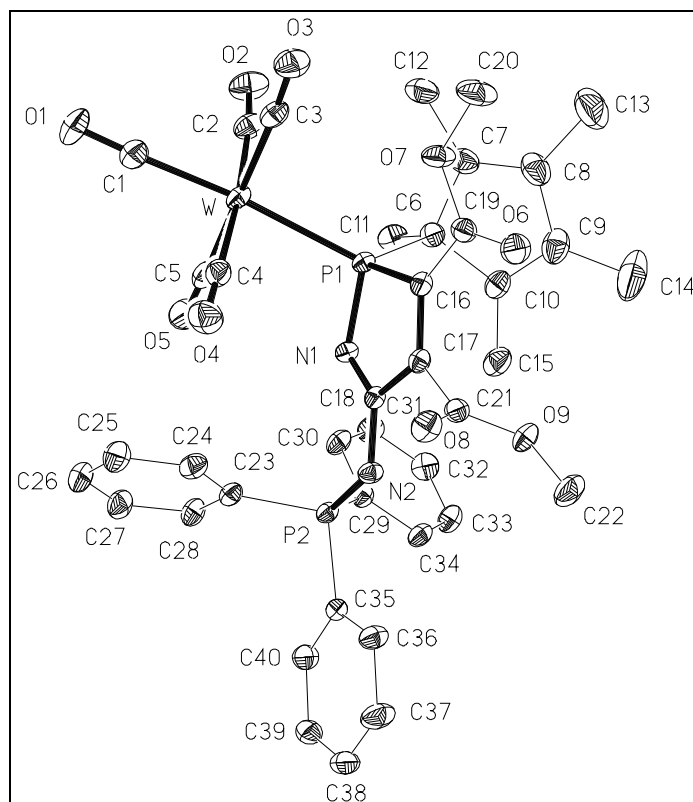


Abbildung 25: Molekülstruktur des Komplexes **150** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Die koordinative Umgebung des Phosphoratoms der Verbindung **152** besitzt eine verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen $83.21(6)^\circ$ (N1-P1-C6) und $124.81(5)^\circ$ (C13-P1-W) (Abbildung 26).

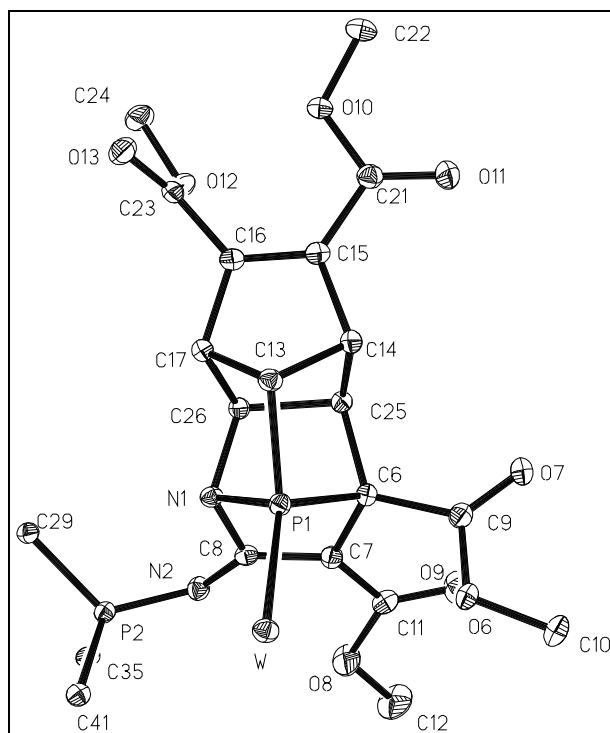


Abbildung 26: Reduzierte Molekülstruktur des Komplexes **152** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder).

Der sehr kleine Winkel (N1-P1-C6) am Phosphor wird durch das Käfigsystem erzwungen. Die Winkel unterscheiden sich stark von denen anderer Azaphospholene^{1,2} (Abbildung 27).

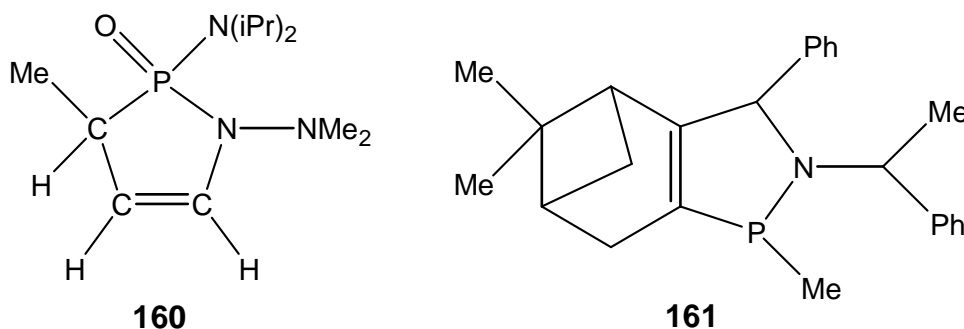


Abbildung 27: Azaphospholene **160** und **161**.

Die Bindungswinkelsumme liegt bei $\Sigma \angle \text{P1} \cong 273^\circ$, wobei der Winkel C13-P1-W mit $124.81(10)^\circ$ gegenüber dem idealen Tetraederwinkel deutlich erweitert ist. Die P1-W-Bindungslänge ist im Vergleich zu den vorher genannten Komplexen (z.B. **150**) verkürzt, entspricht aber den üblichen Werten von 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen. Der Bindungsabstand P1-C13 liegt bei 189.68(15) pm, was geringfügig aufgeweitet ist. Der

¹ A. M. Arif, A. H. Cowley, R. M. Kren, D. L. Westmoreland, *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 117.

² K. Angermund, A. Eckerle, F. Lutz, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50(B)*, 488.

P1-N1-Abstand weist mit 177.06(13) pm eine signifikante Verlängerung gegenüber dem N_{sp2}-P_{sp3}-Standardwert¹ von 165.2 pm und den erwähnten Verbindungen **160** und **161** (164.5(2) pm bzw. 171.6(3) pm) auf. Verglichen mit den Verbindungen **160** und **161** (181.8(2) pm und 180.0(1) pm) ist die P1-C6-Bindung (189.25(15) pm) ebenfalls sehr lang. Dies kann durch die sterisch erzwungene Situation des Käfigs und einer eventuellen elektronischen Wechselwirkung mit der Ph₃PN Gruppe (N1-C8-N2-P2: -29.8 °) begründet werden. Des Weiteren ist die Bindung C8-N2 mit 1.341(2) pm minimal kürzer was ebenfalls auf die mögliche Wechselwirkung des Substituenten mit dem Ringsystem hinweisen könnte. Die NPPH₃-Gruppe nimmt eine s-cis-Konfiguration bezüglich der C8-N2-Bindung ein. Bemerkenswert ist, dass die C7-C8 Bindung mit 137.3(2) pm die Länge einer verlängerten C=C Doppelbindung aufweist (**160**: 129.0(3) pm bzw. **161**: 132.9 pm).

Der Fünfring ist nicht planar, er weist eine Briefumschlag Konformation auf wobei die Atome N1-C8-C7-C6 nahezu in einer Ebene liegen (Torsionswinkel: -2.5°) (Abbildung 28).

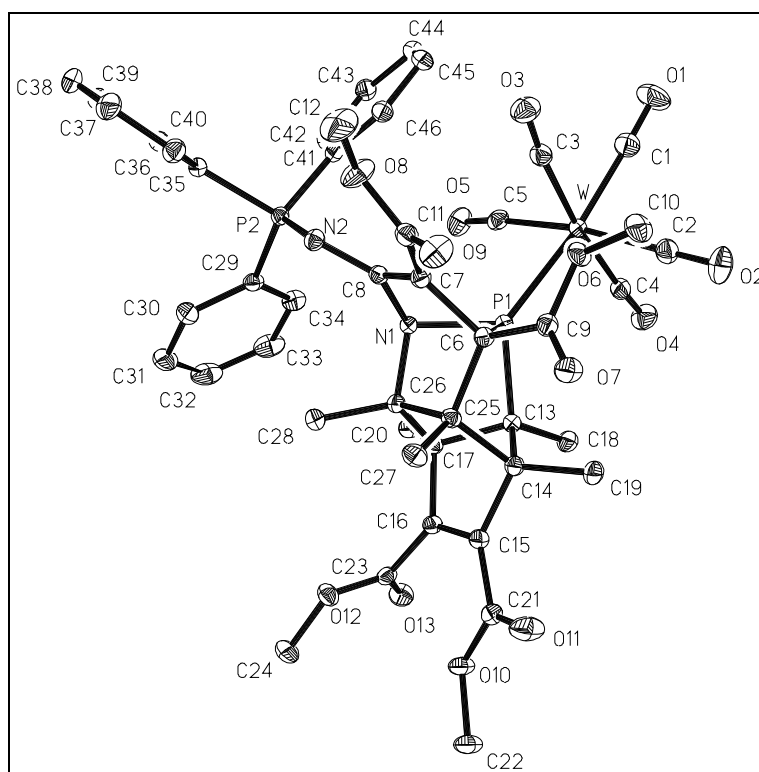
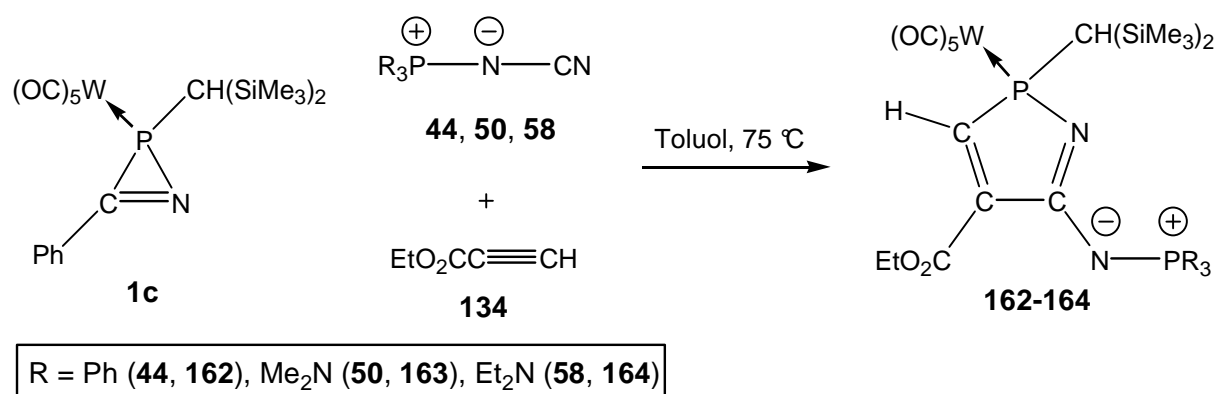


Abbildung 28: Molekülstruktur des Komplexes **152** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

Da vor allem die Reaktionen mit **1c**, **44** und dem symmetrisch substituierten Alkin DMAD (**4**) sehr selektiv ist, wurde versucht diese Selektivität auf unsymmetrisch substituierte Alkine zu übertragen, wie z.B. **134**. Die guten Donoreigenschaften der Substituenten der Nitrile **44**, **50**, **58-59**, sollten die Selektivität zugunsten des 4-substituierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexes lenken. Da gut donierende Substituenten die Regioselektivität hinsichtlich der Bildung dieses Regioisomers beeinflussen, was in der Tat mit den Iminophosphoranen **44**, **50** und **58** der Fall ist. Lediglich die Reaktion mit dem *P*-Tris(piperidino)-substituierten Nitril **59** verlief unselektiv unter Bildung mehrerer Hauptprodukte (Schema 45).



Schema 45: Dreikomponentenreaktion von **1c** mit ACEE **134** und R_3PNCN **44**, **50**, **58**.

Komplex **162** konnte rein isoliert werden, die Komplexe **163** und **164** wurden aus Zeitgründen nicht isoliert, eine Übersicht über die spektroskopischen Daten gibt Tabelle 13. Ein Vergleich mit dem Komplex **137** zeigt keine Besonderheiten der spektroskopischen Daten, Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind nahezu identisch, die zusätzlichen Kopplungen bei Verbindung **137** sind auf die bessere Auflösung der Spektren zurückzuführen.

Tabelle 13: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten **162-164**, Protonen entkoppelte Spektren.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1\text{J}_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1\text{J}_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) PNC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1\text{J}_{\text{PC}}$) CPh ₃ [ppm, Hz]
137	75.9 (237.2), 15.0	158.3 (8.5)	138.5 (44.3, 16.5***)	169.3 (4.8, 11.3)	47.6 (113.3 Hz, 22.7***)
162	72.2 (236.1), 15.0	157.0 (8.1)	140.3 (17.4)	167.0	--
163	70.9 (241.4), 29.6	--**	--**	--**	--**
164	76.6 (--)*, 18.1	--**	--**	--**	--**

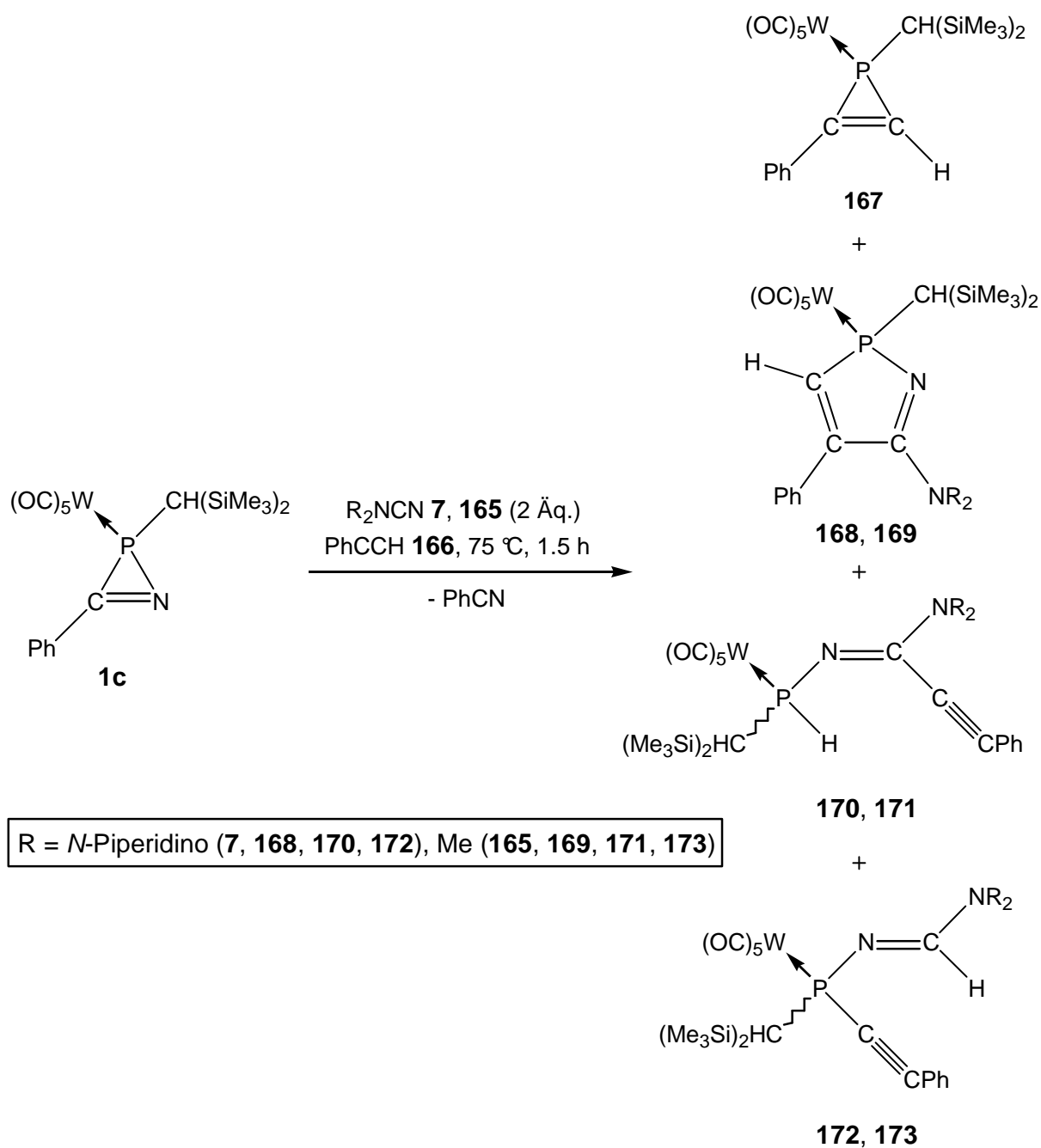
* nicht aufgelöst, ** nicht isoliert, *** $^3\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung

Im Folgenden wurde versucht, diese vielversprechenden Ergebnisse, insbesondere im Falle des Nitrils **44**, auf die Dreikomponentenreaktionen mit elektronisch gering aktivierten Alkin-Abfangreagenzien zu übertragen.

Dies erwies sich jedoch als Problem bei der Durchführung dieser Dreikomponentenreaktion da sich sehr unselektive Reaktionsverläufe zeigten.¹ Bei der Thermolyse des 2*H*-Azaphosphiren-Komplexes **1c** mit den Dialkylaminonitrilen 1-Piperidinonitril **7** oder Dimethylcyanamid **165** und Phenylacetylen (**166**) wurde bereits früher von H. Wilkens folgendes komplexes Gemisch an Produkten beobachtet (Schema 46).²

¹ H. Wilkens, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Braunschweig.

² H. Wilkens, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **1999**, *18*, 5627.



Schema 46: Reaktion von Komplex **1c** mit Phenylacetylen (**166**) und der Dialkylaminocyanamide **7** und **165** nach H. Wilkens¹.

Die hier durchgeführten Untersuchungen unter Verwendung von Ph_3PNCN (**44**) erbrachte eine nahezu identische Reaktion. Im Unterschied zu den oben beschriebenen Reaktionen, wurden im vorliegenden Fall die entstandenen Verbindungen jedoch nicht isoliert und daher nur aufgrund ihrer ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten zugeordnet, die in Tabelle 14 aufgeführt sind.

¹ H. Wilkens, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **1999**, 18, 5627.

Tabelle 14: Ausgewählte ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Reaktion von **1c** mit **44** und **166**, Protonen entkoppelte Spektren,

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	Beobachtete Verbindungen	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]
167 ^{1,2}	-138.9 (271.1)	188	-138.5 (--) [*]
168 ^{3,4,5}	73.4 (236.4)	195	65.9 (236.8), 14.9
170 ⁵	16.7 (249.2)	196	--
172	30.2 (266.7)	197	30.6 (--) [*] , 28.6

* nicht aufgelöst

Anhand des Reaktionsverlaufes erkennt man, dass das Iminophosphoran **44** die Reaktion ein wenig selektiver gestaltet, da die PH-Verbindung **175** gar nicht beobachtet wurde und der 1H-Phosphiren-Wolframkomplex **167** und der 2H-1,2-Azaphosphol-Komplex **168** im Verhältnis 1:1 gebildet wurde, was aber immer noch im Vergleich zu der Dreikomponentenreaktion mit DMAD eine sehr unselektive Reaktion ist.

Etwas anders verhielt sich die Reaktion von **1c** und **44**, wenn Ethoxyacetylen **179** als Abfangreagenz verwendet wurde. Es bildeten sich zwei Hauptprodukte 75.2 ($^1J_{\text{WP}} = 238.2$ Hz) und 13.3 sowie -92.0 ($^1J_{\text{WP}} = 269.1$ Hz) im Verhältnis 1:10, wobei diese Daten für den 2H-1,2-Azaphosphol-Komplex **180** und den 1H-Phosphiren-Komplex **181** sprechen (Schema 47).³

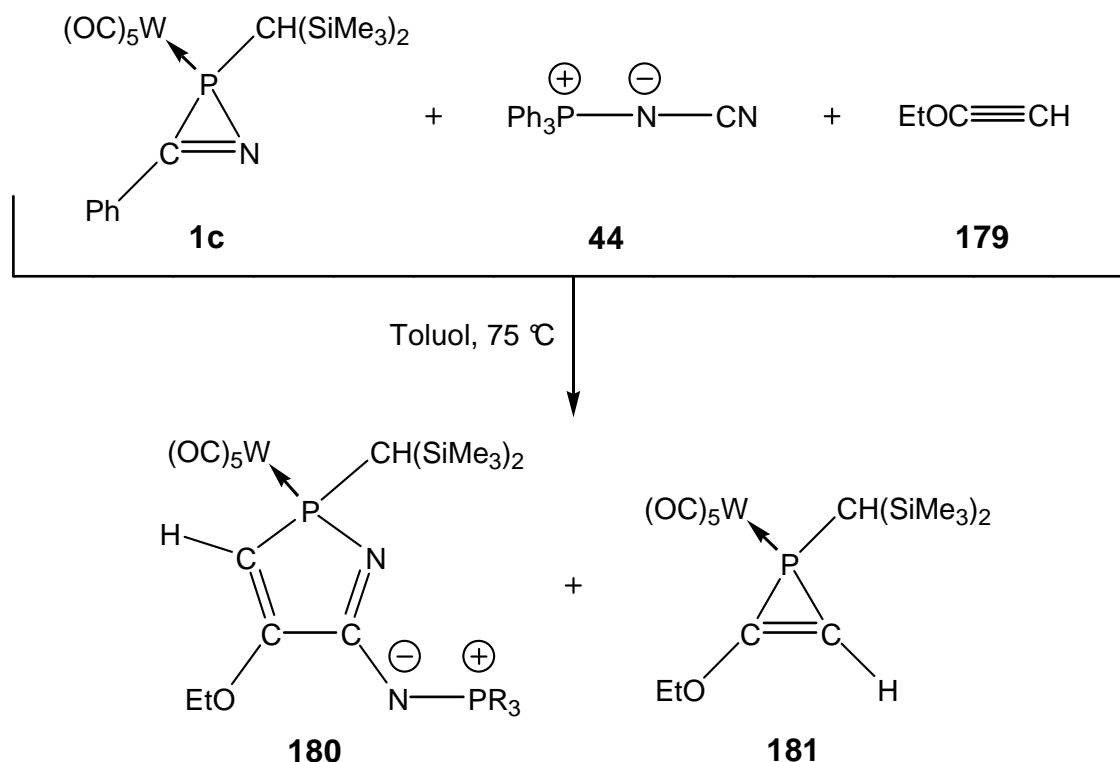
¹ R. Streubel, *Habilitationsschrift* **1997**, Technische Universität Braunschweig.

² A. Ostrowski, *Dissertation* **1997**, Technische Universität Braunschweig.

³ R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2427.

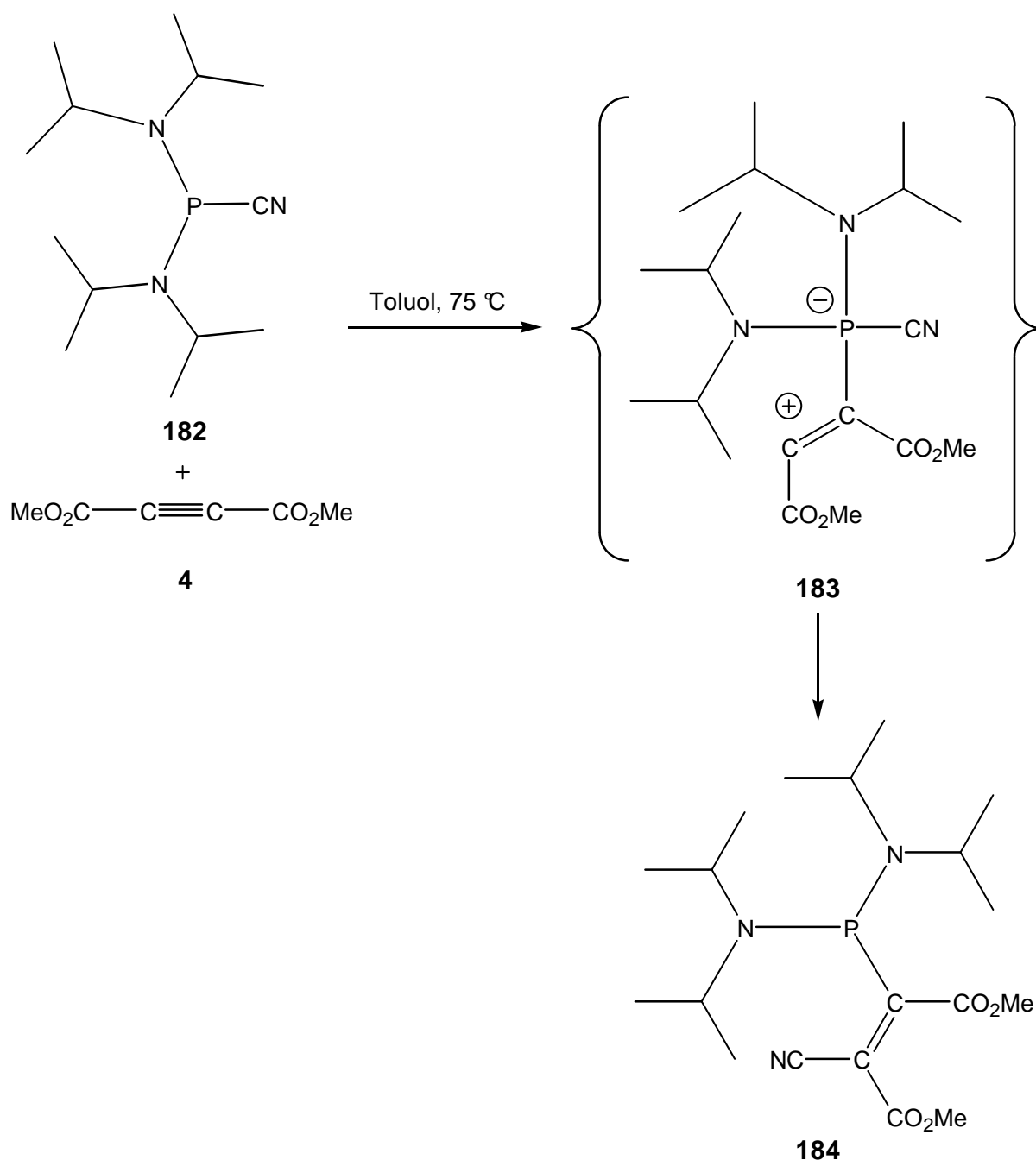
⁴ R. Streubel, A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2507.

⁵ H. Wilkens, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Braunschweig.

Schema 47: Dreikomponentenreaktion von **1c**, **44** und **179**.

3.3.1.2.2 Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril

Die Verwendung von Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril verfolgte zwei Ziele. Zu einem handelt es sich hierbei um ein sehr gut donierendes und zum anderen um ein sterisch anspruchsvolles Nitril. Führt man die Dreikomponentenreaktion des *2H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c** mit Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril (**203**) und DMAD **4** bei 75 °C in Toluol durch, so bildete sich ein Produkt bei einer ³¹P-Resonanz von 68.3 ppm. Die fehlende Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante und das fehlende B-Teil-Spektrum der Verbindung ließen vermuten, dass es sich bei diesem Produkt um eine Reaktion des Nitrils **182** mit DMAD **4** handeln könnte. Führt man in Folge dessen die Zweikomponentenreaktion des Nitrils **182** mit zwei Äquivalenten DMAD (**4**) in Toluol bei 75 °C durch, so konnte die selektive Bildung eben dieses Produktes festgestellt werden. Massenspektroskopische Untersuchungen und die Auswertung der Elementaranalyse bestätigten, dass das Phosphan **182** mit einer Einheit DMAD (**4**) reagiert hat. Durch röntgenanalytische Untersuchungen gelang es die Konstitution des Phosphans **184** zu bestimmen (Schema 48).



Schema 48: Reaktion des Bis(diisopropylamino)phosphanylnitrils (**182**) mit DMAD (**4**).

Das Phosphan **182** reagierte stereoselektiv in einer 1,2-Addition mit dem Alkin **4**, wobei eventuell die zwitterionische Zwischenstufe **183** denkbar ist. Die NMR-spektroskopischen Daten von **184** zeigen keine Besonderheiten. Interessant ist, dass die beiden Bis(diisopropylamino)-Gruppen magnetisch nicht äquivalent sind. Im ^{13}C - also auch im ^1H -NMR-Spektrum können zwei verschiedene Signale beobachtet werden (24.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) bzw. 1.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12H, $\text{HC}-(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12H, $\text{HC}-(\text{CH}_3)_2$)).

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass die Winkelsumme des Phosphoratoms 314° beträgt und die Bindungswinkeln zwischen $98.69(7)^\circ$ (N1-P-C1) und $112.23(7)^\circ$ (N1-P-N2) liegen. Die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel sind relativ hoch, was sich durch die gegenseitige Einflussnahme der sterisch anspruchsvollen Reste am Phosphor erklären lässt. Die P-N1- und die P-N2-Bindungslänge ($1.6784(14)$ bzw. $1.6797(14)$ pm) und auch die P1-C1-Bindung $1.8694(16)$ pm entsprechen den üblichen Werten¹. Die C1-C2-Bindung weist mit $1.355(2)$ pm die Länge einer Doppelbindung auf und stimmt mit dem Literaturwert¹ überein (Abbildung 29).

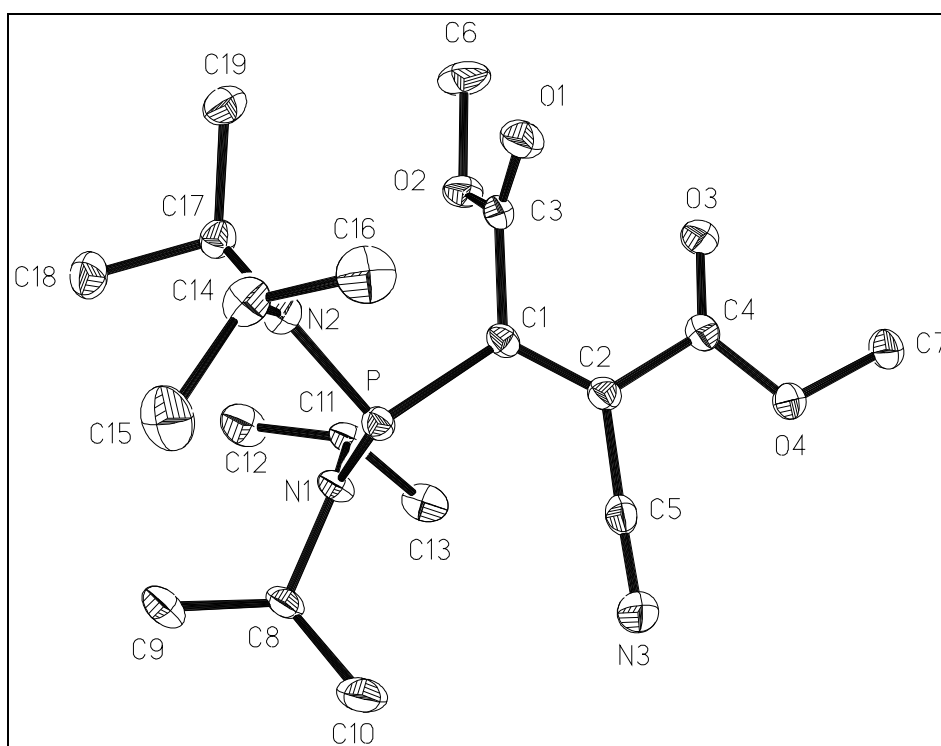


Abbildung 29: Molekülstruktur des Komplexes **184** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Um zu prüfen ob ein Wechsel zur Acetylen-carbonsäureethylester **134** als Alkin einen Vorteil in der Dreikomponentenreaktion bringt, da es eventuell nicht mit dem Phosphan reagiert, wurde die Dreikomponentenreaktion von **1c**, **134** und **182** in Toluol bei 75°C durchgeführt. Die Nitrilkomponente wurde dabei nicht verbraucht und es entstand der korrespondierende

¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

1*H*-Phosphiren-Wolframkomplex (-114.8 ppm, $^1J_{WP} = 280.2$ Hz) der nur anhand seiner ^{31}P -NMR-Daten identifiziert wurde.¹

3.3.2 Dreikomponentenreaktionen mit 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexen als Phosphandiyl-Komplex-Precursor

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, sind 7-Phosphanorbornadien-Metallkomplexe in der Lage als Phosphandiyl-Metallkomplex-Precursor zu fungieren. Sie dienten bisher hauptsächlich zum Aufbau von Phosphor-Kohlenstoff-Heterocyclen.² Von Streubel, Mathey et al. wurde über ein Beispiel berichtet, in dem in einer Dreikomponentenreaktion mit den 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexen **12** und **13**, 1-Piperidinonitril und DMAD (**4**) 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexe synthetisiert wurden.^{3,4} Der Methyl-substituierte 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplex bietet in Bezug auf eine Folgechemie keine großen Perspektiven und auch die Darstellung von *P*-funktionalisierten Derivaten gelang nicht.

Im Hinblick auf die Wichtigkeit von 6π -aromatischen Ligandsystemen wie z.B. Cyclopentadienide⁵ oder Phospholide^{6,7} in der Koordinationschemie und Metallorganischen Chemie könnten 1,2-Azaphospholide als vielversprechende 6π -aromatischen Ligandsystemen wirken. Dies war die Motivation zur Darstellung funktionalisierter 1,2-Azaphosphol-Komplexe, um z.B. durch milde Reduktionsreaktionen die normalerweise zum Aufbau von Phospholiden⁸ verwendet werden, zu 1,2-Azaphospholide zu gelangen.

Um die Chemie der 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe weiterzuentwickeln zu können, wurde hier ein erneuter Anlauf zur Synthese *P*-funktionalisierter Derivate unternommen, worüber in den folgenden Kapiteln berichtet wird.

¹ H. Wilkens, A. Ostrowski, J. Jeske, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Organometallics* **1999**, *18*, 5627.

² F. Mathey, *Phosphorus-Carbon-Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New domain* **2001**, Pergamon, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo.

³ R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3686.

⁴ R. Streubel, U. Schiemann, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3175.

⁵ L. Nyulaszi, P. von Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6872.

⁶ F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1.

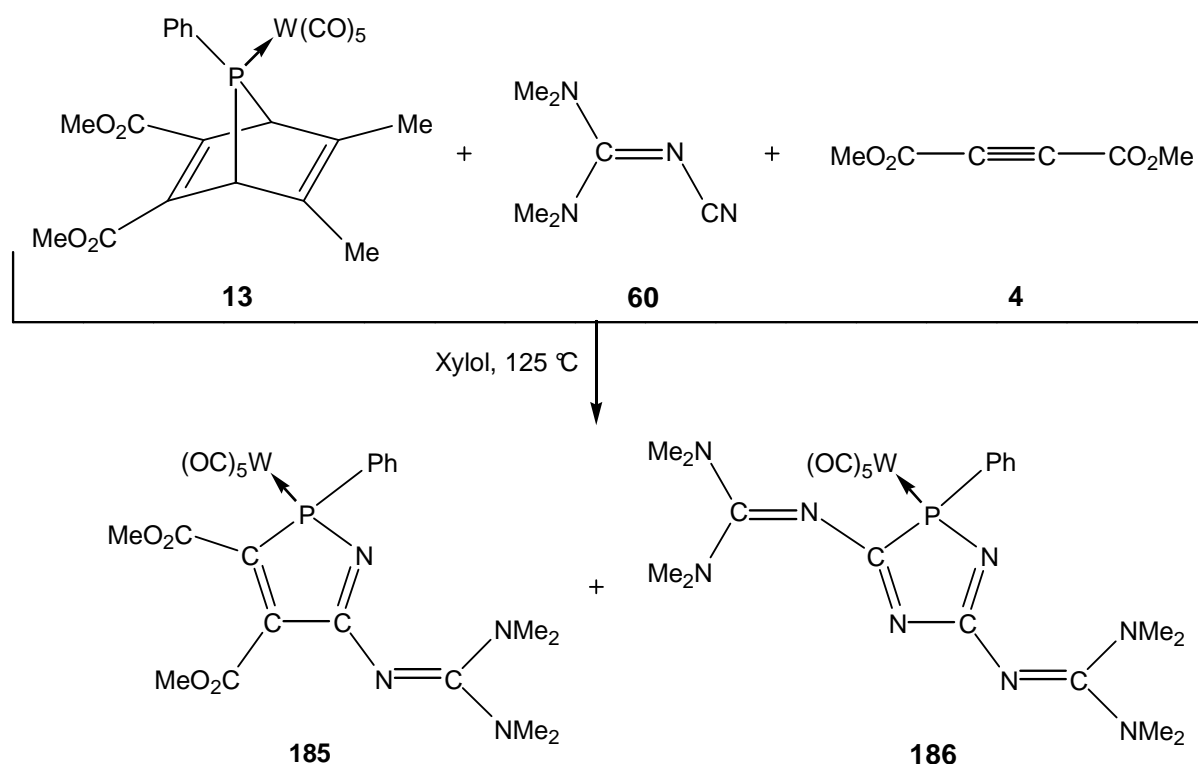
⁷ L. D. Quin, G. S. Quin *Phosphorus-carbon heterocyclic chemistry: the rise of a new domain* **2001**, Pergamon, Amsterdam, Kapitel 4.2.2, Seite 307.

⁸ A. Espinosa Ferao, B. Deshamps, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 695.

3.3.2.1 Nitrilen des Typs R_3C-CN

3.3.2.1.1 N,N' -Cyano- N,N,N',N' -Tetramethylguanidin

Die Dreikomponentenreaktion mit dem *P*-Phenyl-substituierten 7-Phosphanorbornadien-Komplex **13**, DMAD (**4**) und Cyanoguanidin **67** verlief sehr selektiv. Es entstanden zwei Produkte, welche anhand ihrer typischen Phosphor-Resonanzen und Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten identifiziert werden konnten (Schema 49).



Schema 49: Dreikomponentenreaktion von **13** mit Cyanoguanidin **67** und DMAD (**4**).

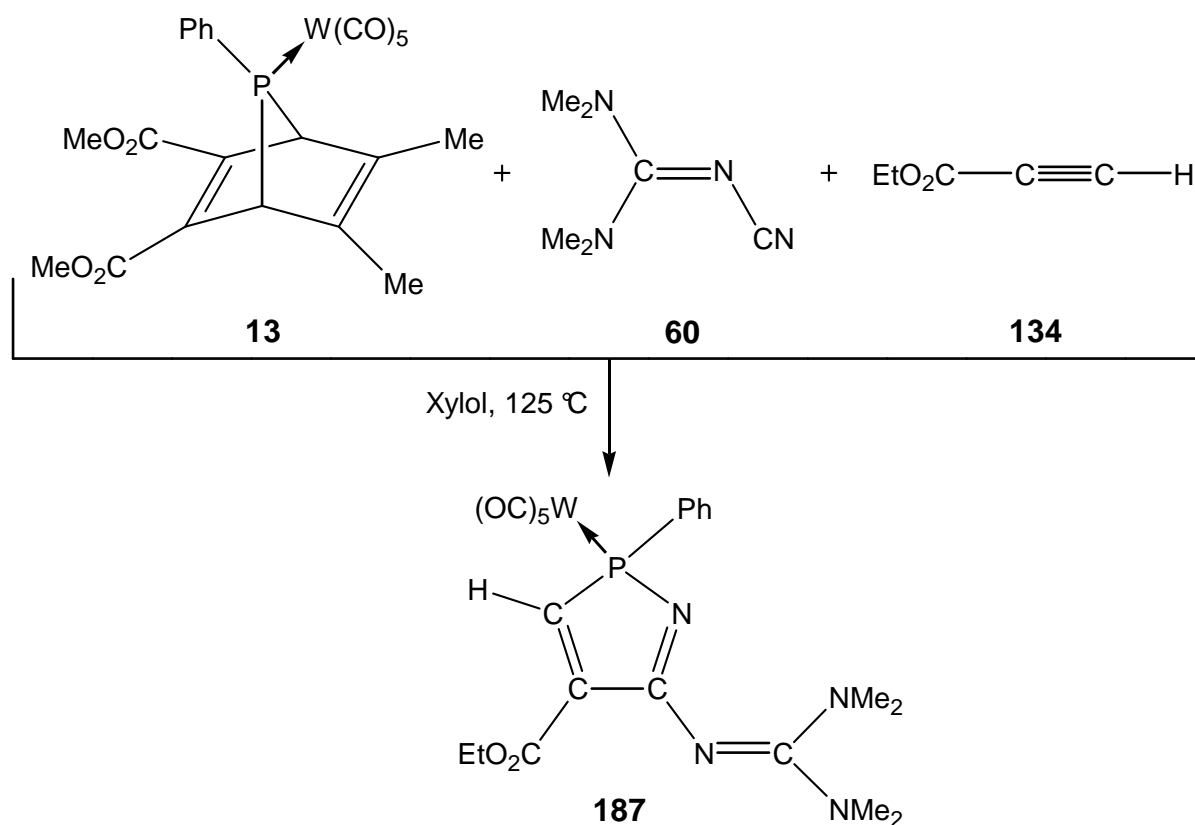
Die Bildung beider Produkte verläuft vermutlich jeweils über die reaktive Zwischenstufe des entsprechenden Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes. Einmal wird dieser mit DMAD (**4**) abgefangen und bildet den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplex **185**, das andere Mal wird dieser Komplex mit dem Nitril selber abgefangen und reagiert zum 1,4,2-Diazaphosphol-Komplex **186**.

Der 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplex **185** hat eine Verschiebung von 80.1 ppm und eine $^1J_{WP}$ -Kopplung von 253.6 Hz. Damit stimmen diese Werte gut mit denen literaturbekannter¹ Komplexe, wie z.B. **19** (78.8 ppm, $^1J_{WP} = 254.0$ Hz), überein.

¹ R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3686.

Auch die typische Kopplungskonstante des 2*H*-1,4,2-Diazaphosphol-Komplexes **186** von $^1J_{WP} = 235.4$ Hz (83.0 ppm) stimmt mit den Literaturwerten¹ von z.B. **77** (110.6 ppm, $^1J_{WP} = 227.9$ Hz) gut überein. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte keine Resonanz für einen eventuell gebildeten 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Komplex beobachtet werden. Diese hohe Regioselektivität kann ebenso wie bei der Dreikomponentenreaktion mit unsymmetrischen Alkinen durch die guten Donoreigenschaften des Nitrils begründet werden. Da keine Besonderheiten dieses Systems erwartet wurden, wurde keine Versuche zur Isolierung unternommen.

Verwendete man, anstatt DMAD (**4**), Acetylcyclohexancarbonsäureethylester (**134**), so wurde eine sehr selektive Reaktion zu nur einem Hauptprodukt beobachtet (Schema 50).



Schema 50: Dreikomponentenreaktion von **13** mit Cyanoguanidin **60** und ACEE **134**.

Es handelt sich dabei um den 4-substituierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplex **187**. Mit der Verschiebung von 73.5 ppm und einer Kopplung von $^1J_{WP} = 238.9$ Hz kann man ihn eindeutig zuordnen. Auch der Vergleich mit ähnlichen 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen, wie

¹ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542.

z.B. **137** (75.9 ppm, $^1J_{WP} = 237.2$ Hz), legt diesen Schluss nahe. Auch in diesem Fall wurde der Komplex nicht isoliert.

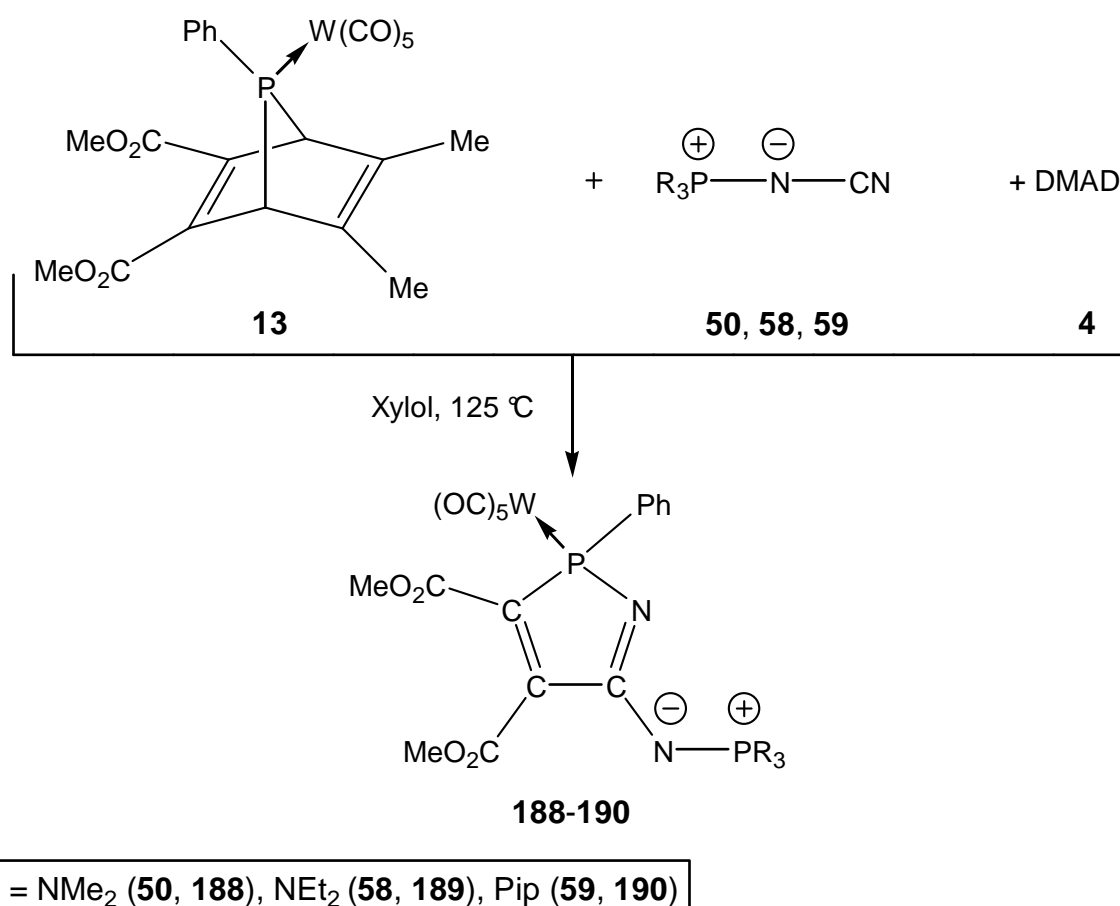
3.3.2.1.2 Wittig-Ylinderivate des Typs $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{R})\text{CN}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3, \text{SiPh}_3, \text{SiMe}_2i\text{Pr}$)

Die Verwendung der Wittig-Ylide **29**, **35** bis **37** in Dreikomponentenreaktionen mit DMAD (**4**) und dem *P*-Phenyl-substituierten 7-Phosphanorbornadien-Komplex **13** führte nicht zu selektiven Reaktionen. Nur im Falle des Wittig-Ylids **29** konnte ein Hauptprodukt mit einer Resonanz bei 106.7 und 24.5 ppm beobachtet werden. Da keine Isolierung stattfand kann nichts darüber ausgesagt werden, ob es sich um den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplex handelt. Auch der Übergang zum monosubstituierten Alkin **134** brachte keine Verbesserung der Reaktionsselektivität. Lediglich im Falle der Reaktionen mit den Nitrilen **35** und **37** konnte jeweils ein Produkt mit einer Resonanz bei 74.5 ppm beobachtet werden. Da aber kein B-Teil zugeordnet und keine Kopplungskonstante abgelesen werden konnte, ist es fraglich ob es sich bei dieser Verbindung um einen 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplex handelt.

3.3.2.2 Nitrile des Typs $\text{R}_n\text{-E-CN}$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}$)

3.3.2.2.1 Iminophosphorane des Typs R_3PNCN ($\text{R} = \text{Ph}, \text{NEt}_2, \text{NMe}_2, \text{Pip}$)

Wie bereits aus Kapitel 3.2 deutlich wurde, haben Nitrile mit gut donierenden Substituenten in der Dreikomponentenreaktion einen positiven Einfluss auf die Selektivität. Deshalb sollten hier mit den Iminophosphoranen des Typs R_3PNCN selektiv entsprechende 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen gebildet werden, was in der Tat mit den Iminophosphoranen **50**, **58** und **59** in allen drei Reaktionen beobachtet wurde (Schema 51).

Schema 51: Dreikomponentenreaktion von **13**, **4** und **50**, **58**, **59**.

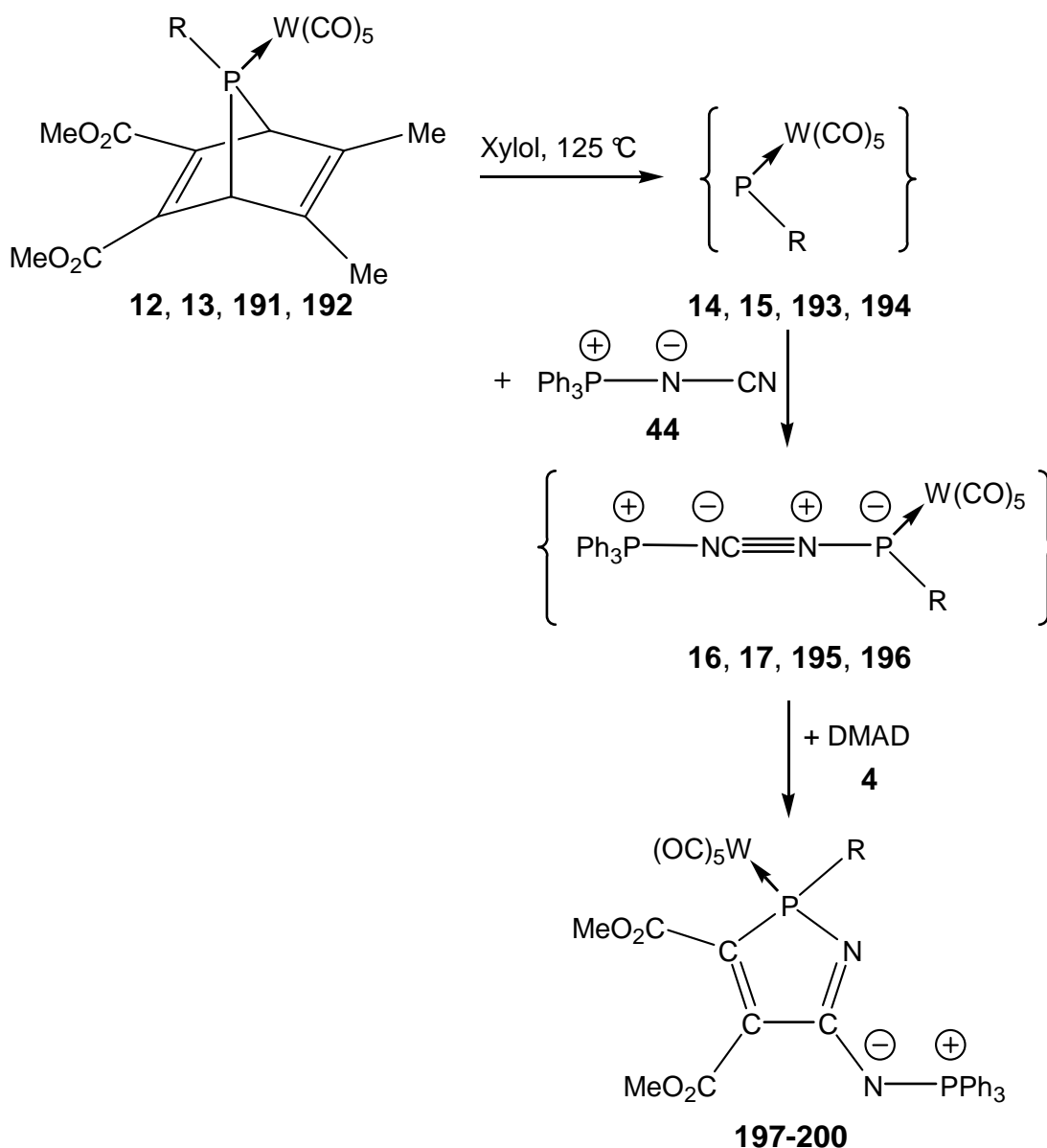
Eine Übersicht über die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten ist in Tabelle 15 gegeben. Die Verbindungen wurden nicht isoliert, konnten aber anhand ihrer ^{31}P -NMR-Daten eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 15: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **188-190**.

Beobachtete Verbindungen	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	$\delta^{31}\text{P}$, PPh_3 [ppm]
188	78.6 (250.5)	33.4
189	80.0 (253.4)	32.2
190	78.5 (250.5)	33.4

Die im Falle von **50**, **58** und **59** beobachtete Selektivität wurde durch die Verwendung des Nitrils **44** noch übertroffen. Dies war auch der Grund, warum im Folgenden nur Nitril **44** eingesetzt wurde, um verschiedene *P*-substituierte 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexe darzustellen. Die Darstellung der *P*-funktionalisierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe erfolgte durch Bildung und Abfangreaktion mit DMAD (**4**), wobei die reaktiven Intermediate aus 7-Phosphanorbornadien-Komplexen generiert wurden.

Die Reaktion der 7-Phosphanorbornadien-Komplexe **12**, **13**, **191**, **192** mit Ph_3PNCN (**44**) und DMAD (**4**) in Xylol bei 125 °C lieferte selektiv die 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe **197-200** in guten bis sehr guten Ausbeuten (70-90 %). Die Aufarbeitung erfolgte mittels Tieftemperatursäulenchromatographie (Schema 52). Neben der hohen Selektivität war die Möglichkeit nur noch ein Äquivalent Nitril **44** und Alkin **4** verwenden zu müssen ein deutlicher Vorteil, da dies die Aufarbeitung erheblich erleichterte.



R = Me (**12**, **14**, **16**, **197**), Ph (**13**, **15**, **17**, **198**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (**191**, **193**, **195**, **199**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (**192**, **194**, **196**, **200**)

Schema 52: Darstellung von *P*-funktionalisierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen **197-200**.

Entsprechend der bisherigen Vorstellungen, reagierten die gebildeten Phosphandiyl-Komplexe in einer [1+1]-Addition zu den Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen **16-17** und **195-196**, welche in einer [3+2]-Cycloaddition mit DMAD (**4**) zu den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen **197-200** reagierten.

Die analytischen Daten bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen der Komplexe. Tabelle 16 gibt eine Übersicht über die wichtigsten NMR-spektroskopischen Daten.

Tabelle 16: Übersicht der NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **197-200**, Protonen entkoppelte Spektren.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2J_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2J_{\text{PC}}$) PNC [ppm, Hz]
197	76.2 (246.9), 20.4	151.8 (9.7)	149.1 (26.2)	162.0 (2.3)
198	81.6 (253.1), 20.9	150.0 (6.7)	148.2 (26.1)	169.1 (5.8)
199	79.6 (255.1), 21.3	148.4 (5.8)	150.8 (25.8)	169.2
200	81.6 (255.9), 20.6	149.5 (--)*	161.8 (21.1, 2.4**)	168.5

* nicht aufgelöst, ** $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung

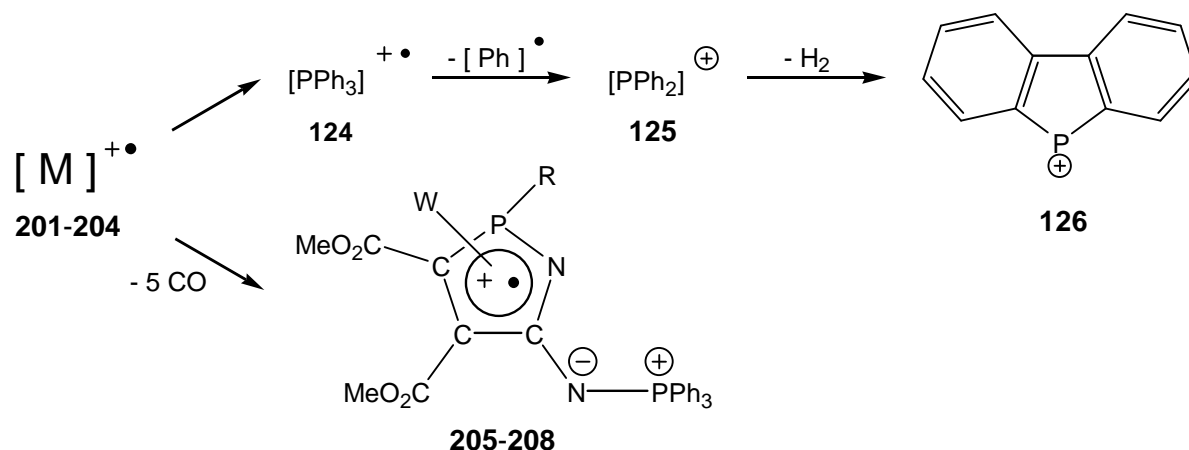
Die ^{31}P -NMR-Daten zeigten die zu erwarteten Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten, jedoch keine Phosphor-Phosphor-Kopplungen.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte drei Resonanzen für den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Ring mit verschiedenen Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungen. Auch hier sind die typisch kleinen Kopplung für den C^5 -Kohlenstoff zu beobachten, ebenfalls sind die Kopplungen für das C^4 -Atom größer als die für das C^3 -Atom, obwohl diese direkt an den Phosphor gebunden ist. Diese Eigenschaft, dass die J^{1+4} -Kopplung kleiner als die J^{2+3} -Kopplung ist, wurde auch im Fall anderer 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe beobachtet (siehe Kapitel 3.3).

Die Massenspektren der Komplexe **197-200** zeigten die Molekül-Radikalkationen mit Intensitäten von ca. 1-16 %. Im unteren Massenbereich wurden intensive Signale für das Triphenylphosphan-Fragmentation und seine Fragmentierungsprodukte beobachtet.¹ Im oberen Massenbereich dominierten Fragmentierungen, die zu Ionen mit dem charakteristischen Wolfram-Isotopenmuster führten. Die Fragmentierung des Molekülions erfolgte durch

¹ J. Miller, *Ph. D. Thesis* **1966**, Cambridge University.

stufenweisen Verlust von Kohlenstoffmonoxid. Eine vollständige Abspaltung des Wolframpentacarbonyl-Fragments wurde jedoch nicht beobachtet (Schema 53).



R = Me (**201**, **205**), Ph (**202**, **206**), CH₂CH₂CN (**203**, **207**), CH₂CH₂CO₂Et (**204**, **208**)

Schema 53: Zerfallsschema der Komplexe **197-200**.

Die Eliminierung von CO unterschied sich von Derivat zu Derivat, wobei jedoch keine klare Systematik festzustellen war. Obwohl das Fragment-Radikalkation **205-208** den Basis-Peak im Spektrum von Komplex **198** repräsentiert, und es eine Intensität von 92 % im Spektrum des Komplexes **199** besitzt, sind die stabilsten Fragmentationen im Spektrum von Komplex **200** und **197** die Fragment-Radikalkationen $[M - 4 CO]^+•$ bzw. $[M - 2 CO]^+•$, in beiden Fällen tritt das Fragmention **205-208** mit einer Intensität von 14% für **197** und 5% für Komplex **200** auf.

Die Strukturen der Komplexe **197-200** konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildungen 30-33).

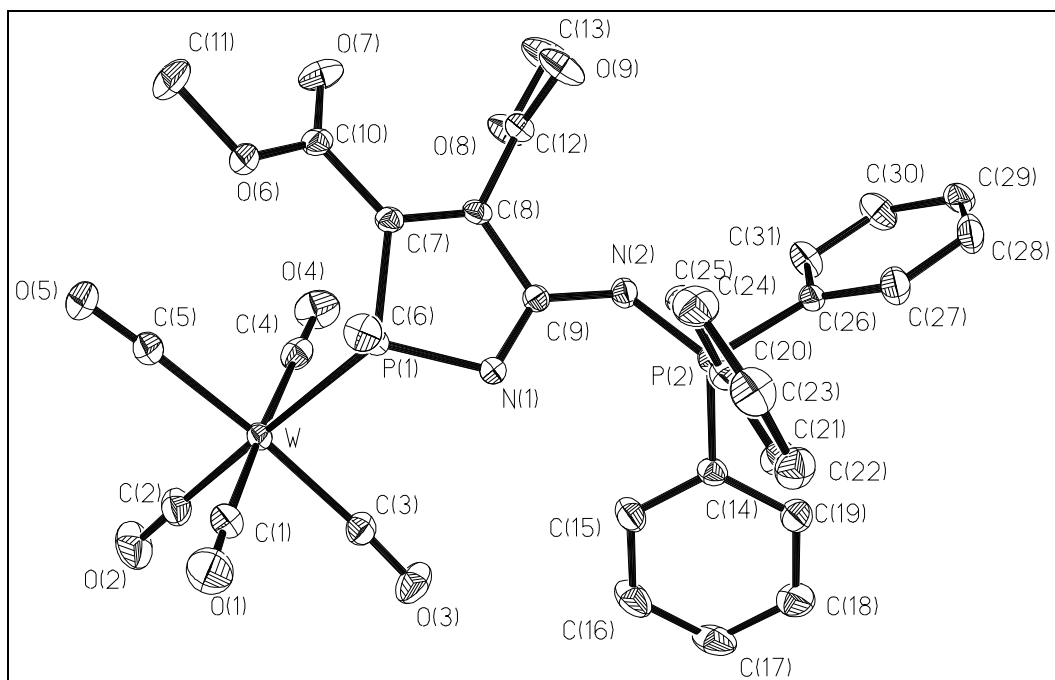


Abbildung 30: Molekülstruktur des Komplexes **197** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Die koordinative Umgebung des Phosphoratoms besitzt eine verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen ca. 94° ($\text{N1-P1-C}(\text{CO}_2\text{Me})$) und ca. 124° (C6-P1-W). Der kleine endocyclische Winkel am Phosphor wird durch das Fünfringsystem erzwungen und ist nahezu identisch mit den Werten anderer Azaphosphole¹.

¹ R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1492.

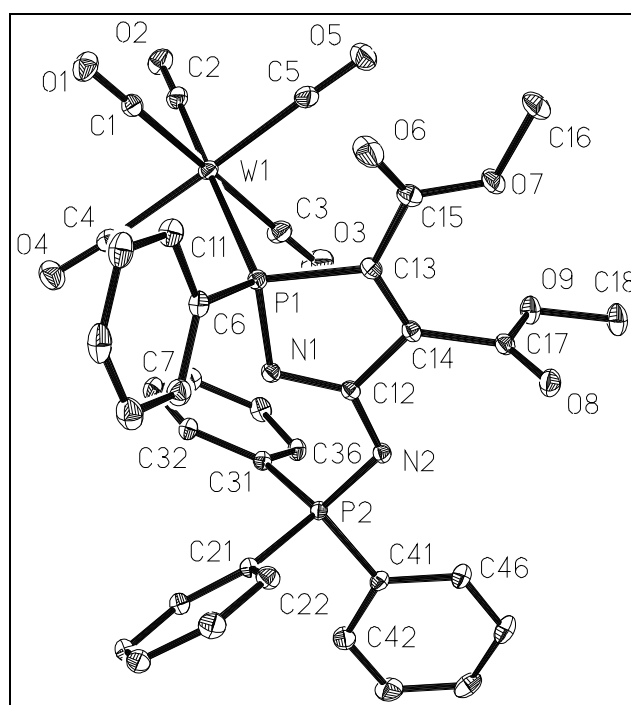


Abbildung 31: Molekülstruktur des Komplexes **198** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Die Erweiterung des Winkels C6-P1-W gegenüber dem idealen Tetraederwinkel lässt sich auf die gegenseitige Einflussnahme der sterisch anspruchsvollen Reste am Phosphor erklären. Die ist auch der Grund, warum die Methyl- bzw. die Ethylen-substituierten Derivate ein wenig aus der Reihe fallen; hier kann am ehesten von einem Tetraederwinkel gesprochen werden. Die P1-W-Bindungslänge entspricht den üblichen Werten anderer Phosphor Heterocyclen. Auffällig ist aber, dass das Bis(trimethylsilyl)methyl- und das Cp*-Derivat die längsten P1-W Bindungslängen mit ca. 253 pm aufweisen.¹ Der Bindungsabstand zum Substituenten am P1 liegt bei etwa 183 pm diese Bindungsweite könnte ebenfalls aus sterischen Gründen erfolgt sein. Die P1-N1-Bindung zeigt mit ca. 168 pm eine signifikante Verlängerung gegenüber dem Standardwert² von 165.2 pm für derartige Bindungssituationen, was ebenfalls auf die sterische Situation im Fünfring zurückzuführen ist. Die sehr lange P-C-Bindung (ca. 183 pm) kann in diesen Fällen durch die anspruchsvolle Substitution am Kohlenstoff und damit einhergehender Beeinflussung der Reste am Kohlenstoff und Phosphor untereinander begründet werden.

¹ Vergleiche auch Kapitel 3.3.1.

² F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

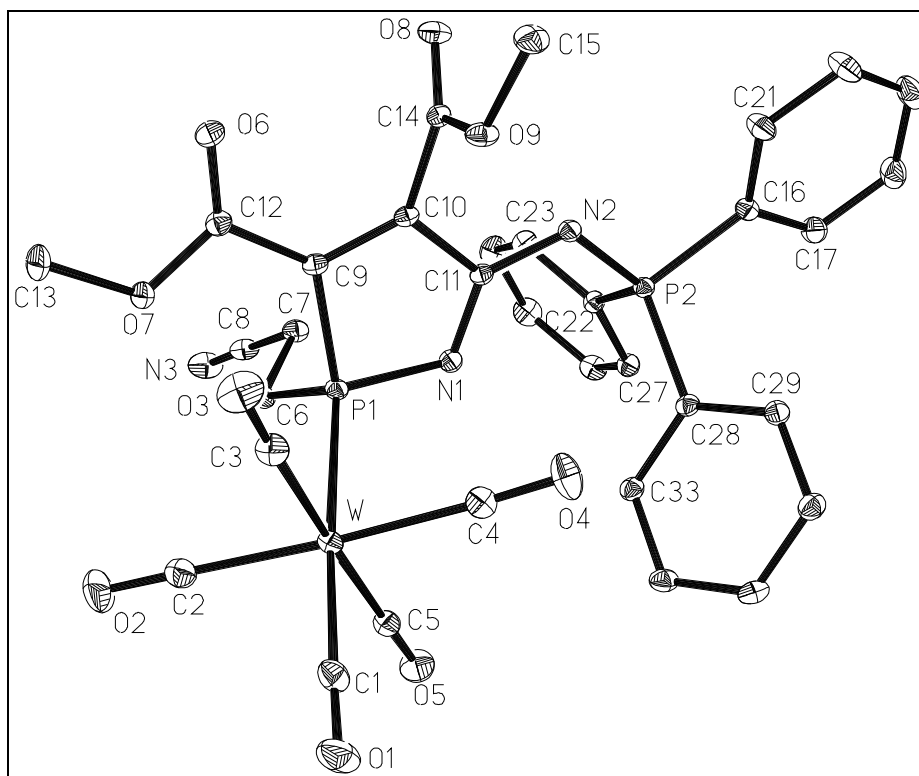


Abbildung 32: Molekülstruktur des Komplexes **199** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Nur das Methyl-Derivat zeigt mit einer P1-C6 Bindungslänge von 182.1(2) pm eine kurze Bindungslänge auf, was an dem geringen Raumanpruch der Methyl-Gruppe liegen könnte. Die restlichen Bindungen innerhalb des Fünfringes weisen keine Besonderheiten auf. Der Bindungsabstand N1-C liegt zwischen 131-132 pm und liegt damit sehr nahe an anderen 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex Derivaten. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (ca. 134 pm bzw. ca. 150 pm) im Ring stimmen ebenfalls gut mit den Literaturwerten¹ überein.

Die Fünfringe sind nicht planar, sie haben einen deutlichen Trend zu einer Briefumschlag Konformation, wobei die Atome P1-N1-C-C eine Ebene bilden (Torsionswinkel zwischen -5.4° und 5.2°).

Die Bindungslänge C-N2 liegt mit ca. 134 pm im Bereich der üblichen Literaturwerte. Vergleicht man das P-Me-substituierte System mit den aus der Literatur² bekannten 1-Piperidino-substituierten System, so stellt man fest, dass die Bindungslänge gleich ist. Der

¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

² R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3686.

Torsionswinkel N1-C-N2-P2 liegt zwischen 2.0° und -20.5° . Dies deutet auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Ringsystem und dem Substituenten hin. Die NPh₃-Gruppe nimmt eine s-cis-Konfiguration bezüglich der C-N2 Bindung ein. Außerdem hat es den Anschein, dass die NPh₃-Gruppe eine leichte Bindungsweite der P1-W Bindung zur Folge hat.

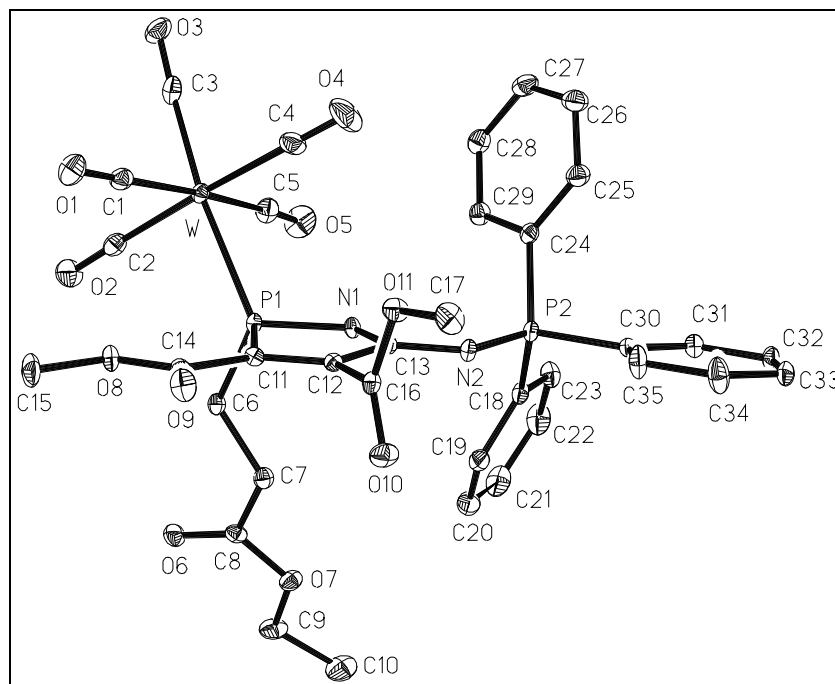


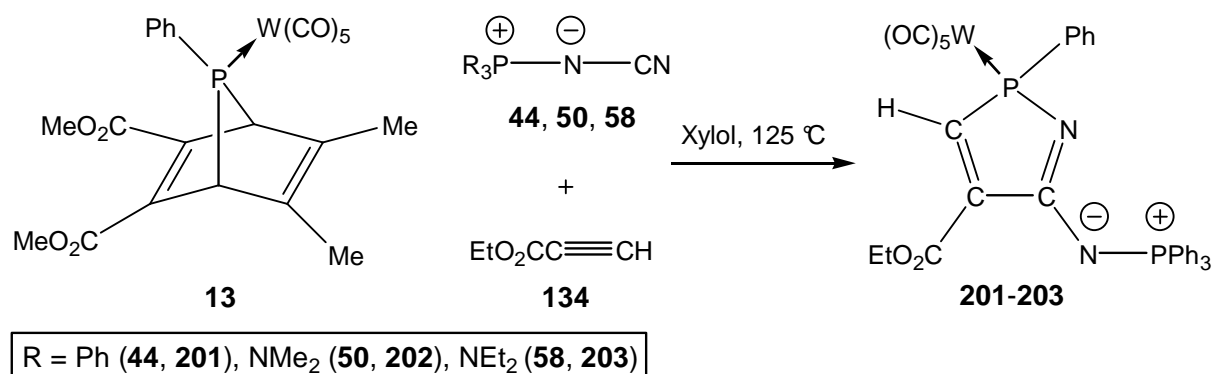
Abbildung 33: Molekülstruktur des Komplexes **200** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe **197-200**.

Bindung [pm]	Verbindung			
	197	198*	199	200*
P-W	249.41(6)	250.36(5) 251.10(5)	249.47(7)	249.32(7) 248.91(7)
P-C _{endo}	181.90(19)	182.9(2) 183.3(2)	182.6(2)	182.5(2) 182.3(2)
P-N _{endo}	169.32(16)	168.25(16) 168.51(16)	168.5(2)	168.7(2) 168.4(2)
C _{endo} =C _{endo}	133.8(3)	134.7(3) 134.3(3)	134.4(3)	133.1(3) 133.4(3)
N _{endo} =C _{endo}	131.7(2)	131.7(3) 132.1(2)	132.1(3)	131.1(3) 131.1(3)
C _{endo} -C _{endo}	150.1(2)	150.7(3) 149.9(3)	149.6(3)	149.5(3) 149.9(3)

* zwei unabhängige Moleküle

In der Dreikomponentenreaktion von **13**, dem monosubstituierten Alkin **134** und den Nitrilen **44**, **50**, **58** und **59** veränderte sich die Selektivität des Reaktionsverlaufes nicht. Nur mit Pip_3PNCN (**59**) verlief die Reaktion unselektiv und nicht zum 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplex, sondern zu mehreren nicht identifizierten Produkten. Bei den Nitrilen **44**, **50** und **58** verlief die Reaktion zu den neuen 2*H*-1,2-Azaphol-Wolframkomplexen **201**, **202** und **203** (Schema 54), wobei nur der Komplex **201** rein isoliert wurde.



Schema 54: Darstellung der Komplexe **201-203**.

Die Auswertung der NMR-Daten zeigte, dass eine gute Übereinstimmung mit vorher isolierten Verbindungen (Tabelle 18) vorliegt. Auch in diesem Fall hat der donierende Effekt des Nitrils einen Einfluss auf die Regioselektivität, da nur das 4-substituierte Isomer selektiv gebildet wurde.

Tabelle 18: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **201-203**, Protonen entkoppelte Spektren.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2J_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2J_{\text{PC}}$) PNC [ppm, Hz]
137	75.9 (237.2), 15.0	158.3 (8.5)	138.5 (44.3, 16.5***)	169.3 (4.8***, 11.3)
201	71.6 (243.2), 20.6	141.5 (17.4)	141.9 (17.6)	155.3 (13.2)
202	70.3 (–)*, 24.3	–**	–**	–**
203	72.7 (–)*, 23.5	–**	–**	–**

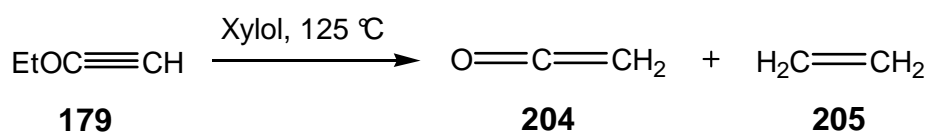
* nicht aufgelöst, ** nicht isoliert, *** $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung

Verwendet man elektronenarme Alkine wie z.B. Phenylacetylen oder Ethoxyacetylen, so nahm die Dreikomponentenreaktion mit dem 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplex **13** einen anderen Reaktionsverlauf als mit dem 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **1c**. Während dort die Bildung der entsprechenden 1*H*-Phosphirene beobachtet werden konnte,

nahm die Reaktion mit verschiedenen Alkinen hier einen anderen Verlauf. Verwendete man Tolan oder Phenylacetylen, so konnte mit dem *P*-Phenyl-substituierten 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplex und Ph_3PNCN die Entstehung des 1,2,3,4-Azatriphosphen-Wolframkomplexes **112** und der 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplexe beobachtet werden. Die ^{31}P -NMR-Daten stimmten mit den Literaturwerten^{1,2} überein. Bei der Reaktion mit Silylacetylen konnte ebenfalls nur die Entstehung des 1,2,3,4-Azatriphosphen-Wolframkomplexes **112** beobachtet werden.

Verwendete man hingegen Ethoxyacetylen und die 7-Phosphanorbornadien-Komplexe **12**, **13** und **213**, so beobachtete man die selektive Bildung von jeweils nur einem Produkt. Um die Bildung im Folgenden besser erklären zu können, muss jedoch an dieser Stelle etwas weiter ausgeholt werden.

Seit einiger Zeit ist bekannt, dass Ethoxyacetylen **179** und seine Derivate sich durch Erhitzen zu Ketenen **204** und Ethylen **205** zersetzen können (Schema 55).^{3,4,5,6,7}



Schema 55: Zersetzung von Ethoxyacetylen **179**.

Bereits 1990 untersuchten Mathey et al. die Zweikomponentenreaktion eines elektrophilen terminalen Phosphandiyl-Komplexes, welcher aus dem 7-Phosphanorbornadien-Komplex **13** generiert wurde, mit Ethoxyacetylen **179**.⁸ Überraschenderweise erhielten sie nicht den erwarteten 1*H*-Phosphiren-Wolframkomplex **206**, sondern den Phosphiran-Komplex **207**. Dessen Bildung wurde als Abfangreaktion des Phosphandiyl-Komplexes mit Ethylen interpretiert (Schema 56); Keten **204** konnte jedoch nicht zur Reaktion gebracht werden.

¹ Azatriphosphen siehe Kapitel 3.2.2.2.1.

² A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4484.

³ Ficini, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1954**, 1367.

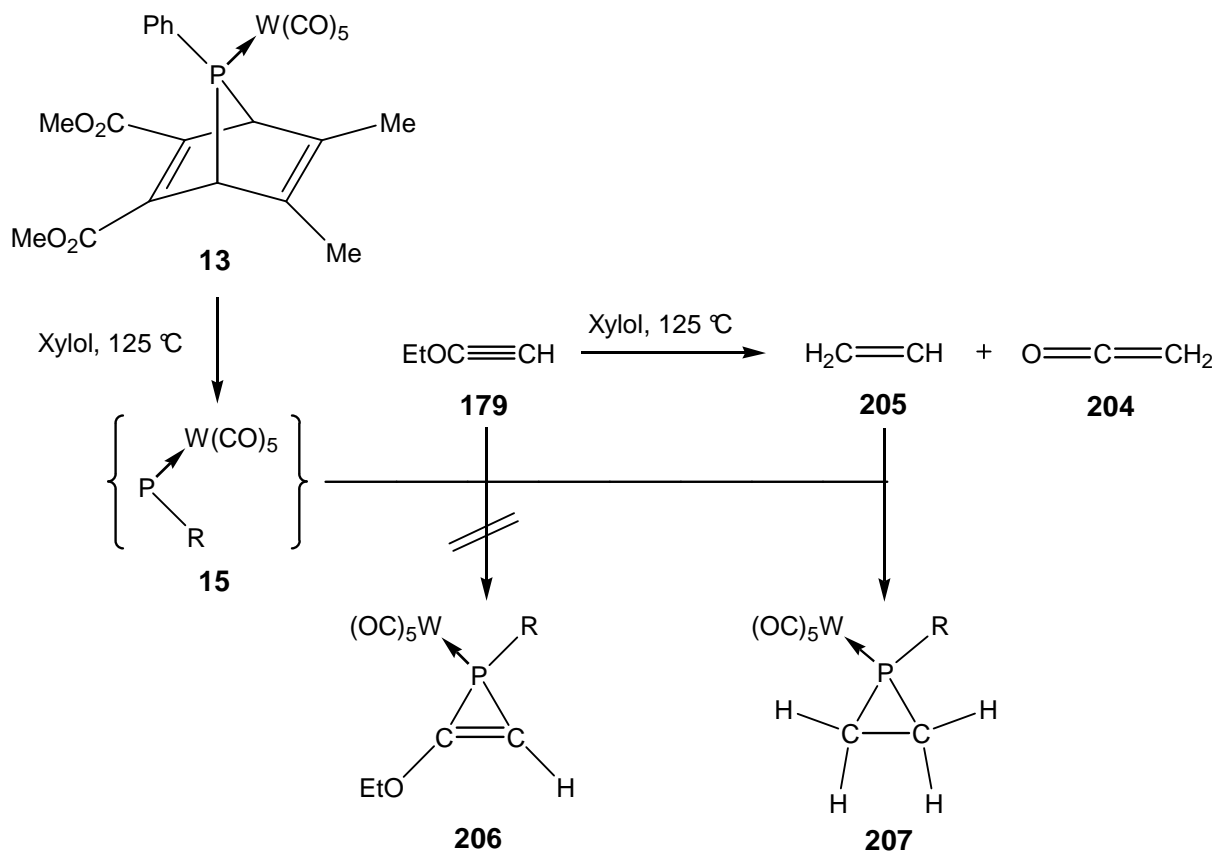
⁴ J. Nieuwenhuis; J.F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1958**, 77, 761.

⁵ J. J. Van Daalen, A. Kraak; J.F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1961**, 80, 811.

⁶ B. Rosebeek; J.F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1962**, 81, 549.

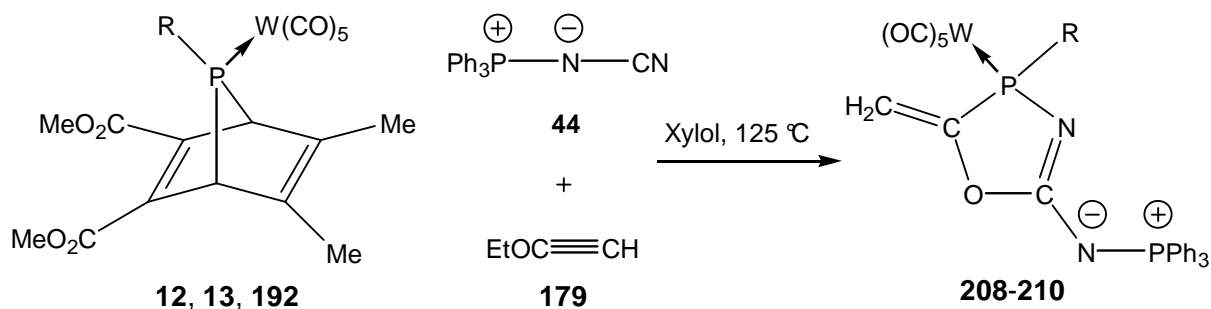
⁷ Ruden, R.A. *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3607.

⁸ N.H. Tran Huy, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1990**, 47, 477.



Schema 56: Zweikomponentenreaktion eines Phosphandiyl-Komplexes **15** mit Ethoxyacetylen **179**.¹

Das heißt im vorliegenden Fall kann aus der Bildung von **208-210** auf das Keten als Zersetzungsprodukt dieser Reaktionen geschlossen werden, welches nun durch [3+2]-Cycloadditions-Reaktionen der 1,3-Dipole abgefangen wurde (Schema 57).



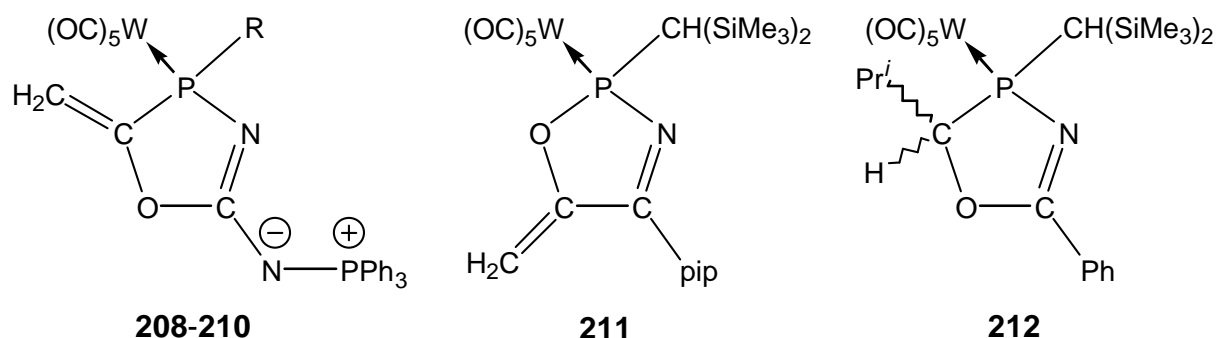
R = Me (**12**, **208**), Ph (**13**, **209**), CH₂CH₂CO₂Et (**192**, **210**)

Schema 57: Synthese der Δ^2 -1,3,4-Oxazaphospholen-Komplexe **208-210**.

¹ N.H. Tran Huy, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1990**, 47,477.

Ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **208-210** mit den aus der Literatur¹ bekannten Δ^2 -1,3,4-Oxazaphospholen-Komplexen, wie z.B. **212**¹ zeigte, dass die Resonanzen von **208-210** stark hochfeld-verschoben sind und kleinere Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten aufweisen (Tabelle 19).

Tabelle 19: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **208-210** sowie **211**¹ und **212**¹, Protonen entkoppelte Spektren.



Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	$\delta^{31}\text{P}$ $P\text{Ph}_3$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^{1/2}J_{\text{PC}}$) OC [ppm, Hz]
208	62.7 (258.8)	21.6	--*
209	69.0 (266.6)	24.6	161.5 (20.1, 3.0**)
210	72.0 (264.0)	23.6	160.4 (19.2, 2.9**)
211 ¹	187.9 (300.2)	--	152.2 (1.7)
212 ¹	102.4 (266.3)	--	86.5

* nicht isoliert, ** $^4J_{\text{PC}}$ -Kopplung

Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum lässt sich erkennen, dass es sich um eine kurze exocyclische C=C Doppelbindung handeln muss, welche sehr polarisiert ist. ($\text{C}=\text{CH}_2$: 161.5 ppm und $\text{C}=\text{CH}_2$: 96.5 ppm).

Die Struktur von Komplex **209** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Sie besitzt einen Δ^2 -1,3,4-Oxazaphospholen Ring (Abbildung 34).²

¹ H. Wilkens, *Dissertation 2000*, Technische Universität Braunschweig.

² Schmidpeter, A. *Phosphorus - Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain 2001*, Pergamon, Oxford, Seiten 363 - 462.

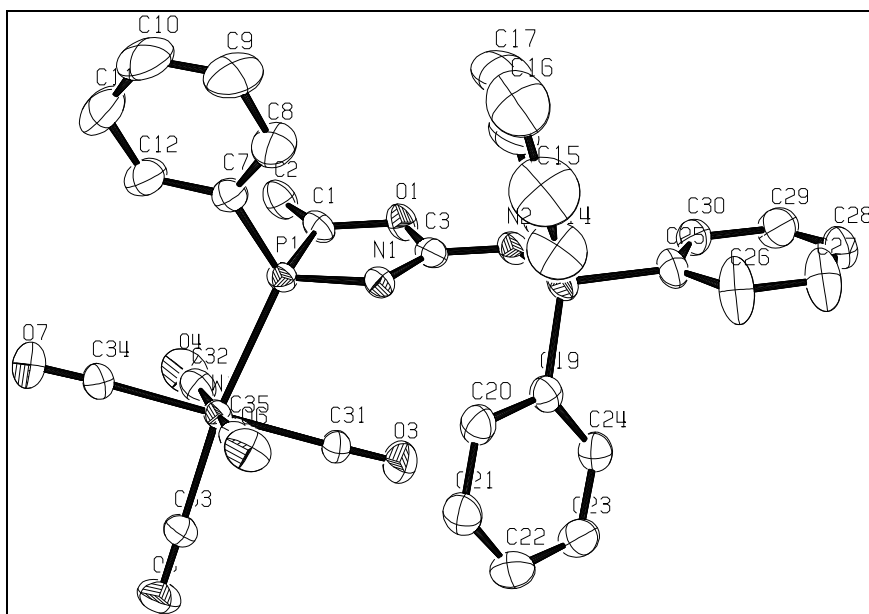


Abbildung 34: Molekülstruktur des Komplexes **209** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Das Phosphoratom von Verbindung **209** besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen $91.9(1)^\circ$ bzw. $91.8(9)^\circ$ (N1-P1-C1 bzw. N3-P3-C4) und $120.9(1)^\circ$ bzw. $120.6(2)^\circ$ ($123.0(2)^\circ$) (C7-P1-W1 bzw. C36(a)-P3-W2) der kleine endocyclische Winkel am Phosphor wird durch das Fünfringsystem erzwungen und ist nahezu identisch mit den Werten anderer Oxazaphospholen-Komplexe¹ (z.B. N1-P-C für **212** $91.34(18)^\circ$). Die Erweiterung des Winkels C1-P1-W1 bzw. C4-P3-W2 gegenüber dem idealen Tetraederwinkel lässt sich auf die gegenseitige Einflussnahme der sterisch anspruchsvollen Reste am Phosphor erklären. Die P1-N1 -Bindung bzw. P3-N3 -Bindung zeigt mit $168.3(3)$ pm eine signifikante Verlängerung gegenüber dem Standardwert² von 165.2 pm und dem Literaturwert für Verbindung **212** ($171.6(4)$)¹ für derartige Bindungssituationen, was ebenfalls auf die sterische Situation im Fünfring zurückzuführen ist. Die sehr lange P1-C1 - bzw. P3-C4 -Bindung ($183.1(3)$ pm) kann in diesen Fällen durch die anspruchsvolle Substitution am Kohlenstoff und damit einhergehender Beeinflussung der Reste am Kohlenstoff und Phosphor untereinander begründet werden.

Die restlichen Bindungen innerhalb des Fünfringes weisen keine Besonderheiten auf. Der Bindungsabstand N1-C3 bzw. N3-C6 liegt bei $129.8(4)$ pm und weicht ein wenig von Bindungslänge von Komplex **212** ab ($127.2(6)$ pm). Die C1-O1 bzw. C4-O2 -Bindung

¹ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1529.

² F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

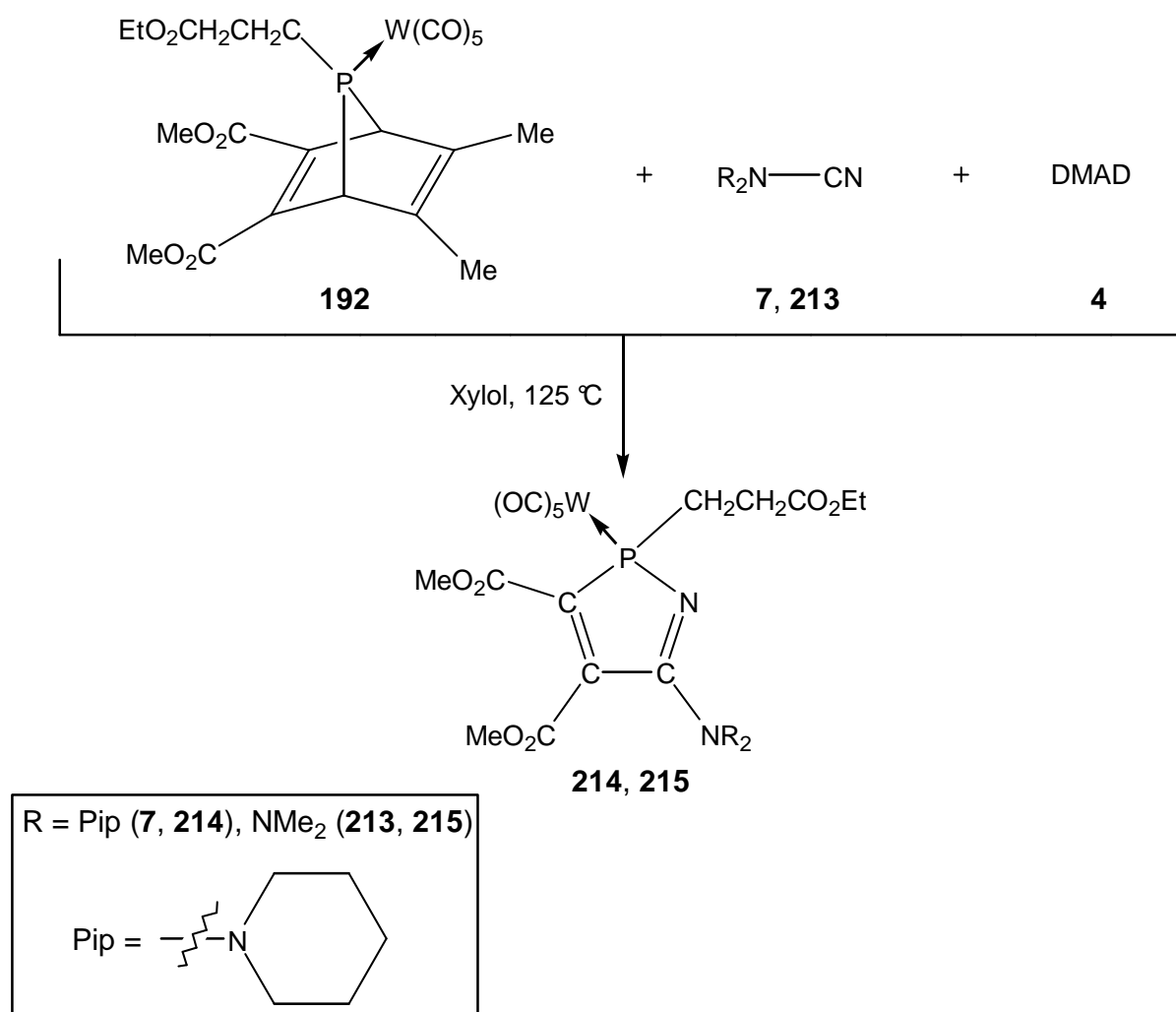
(139.2(4) pm) im Ring stimmten ebenfalls gut mit der von Derivat **212** (146.0(5) pm) überein. Der Fünfring ist nicht planar, die größte Abweichung liegt am Kohlenstoffatom neben dem Phosphor. Der Fünfring hat einen leichten Trend zu einer Briefumschlag Konformation, wobei die Atome P1-N1-C3-O1 bzw. P3-N3-C6-O2 eine Ebene bilden (Torsionswinkel 1.7° bzw. -3.2°). Die exocyclische Doppelbindung C2-C1 (C4-C5) liegt mit 132.3(5) (130.3(4)) pm im Bereich der üblichen Werte¹ (132.1 pm). Die Bindungslänge C3-N2 (C6-N4) liegt mit 133.4(4) (134.0(4) pm) pm ebenfalls im Bereich der üblichen Literaturwerte. Der Torsionswinkel N1-C3-N2-P2 (N3-C6-N4-P4) liegt bei -0.7° (1.4°). Dies deutet auf eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung zwischen dem Ringsystem und dem Substituenten hin. Die NPPH₃-Gruppe nimmt eine s-cis-Konfiguration bezüglich der C3-N2- (C6-N3) Bindung ein.

3.3.2.2.2 Dimethylcyanamid und 1-Piperidinonitril

Die Darstellung des Stammsystems der 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe ist eine größere Herausforderung für die Synthese, was bereits bei der Verwendung von nicht aktivierten Alkinen deutlich wurde. Die Reaktionen verliefen unselektiv oder es wurden andere, unerwartete Reaktionswege (z.B. mit Ethoxyacetylen), eröffnet. Anstatt der Wittig-Ylide oder Iminophosphorane wurden hier Nitrile mit gut donierende Substituenten verwendet, bei denen keine funktionelle Gruppe (außer der Nitrilfunktion) vorlag.

Die Dreikomponentenreaktion mit dem β -Ethylester-substituierten 7-Phosphanorbornadien-Komplex **192**, DMAD **4** und einem Diorganylamincyanamid (1-Piperidinonitril **7** und Dimethylcyanamid **213**) führte selektiv zu den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen **214**, **215** (Schema 58). Auffallend war hier die lange Reaktionszeit von über 15 Stunden im Vergleich zu denen mit dem Iminophosphoran **40** (< 120 min.).

¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1..

Schema 58: Darstellung der Komplexe **214** und **215**.

Erwartungsgemäß ähneln sich die NMR-spektroskopischen Daten der beiden Komplexe **214** und **215** sehr und stimmen mit den Daten anderer 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe z.B. gut überein (Tabelle 20).

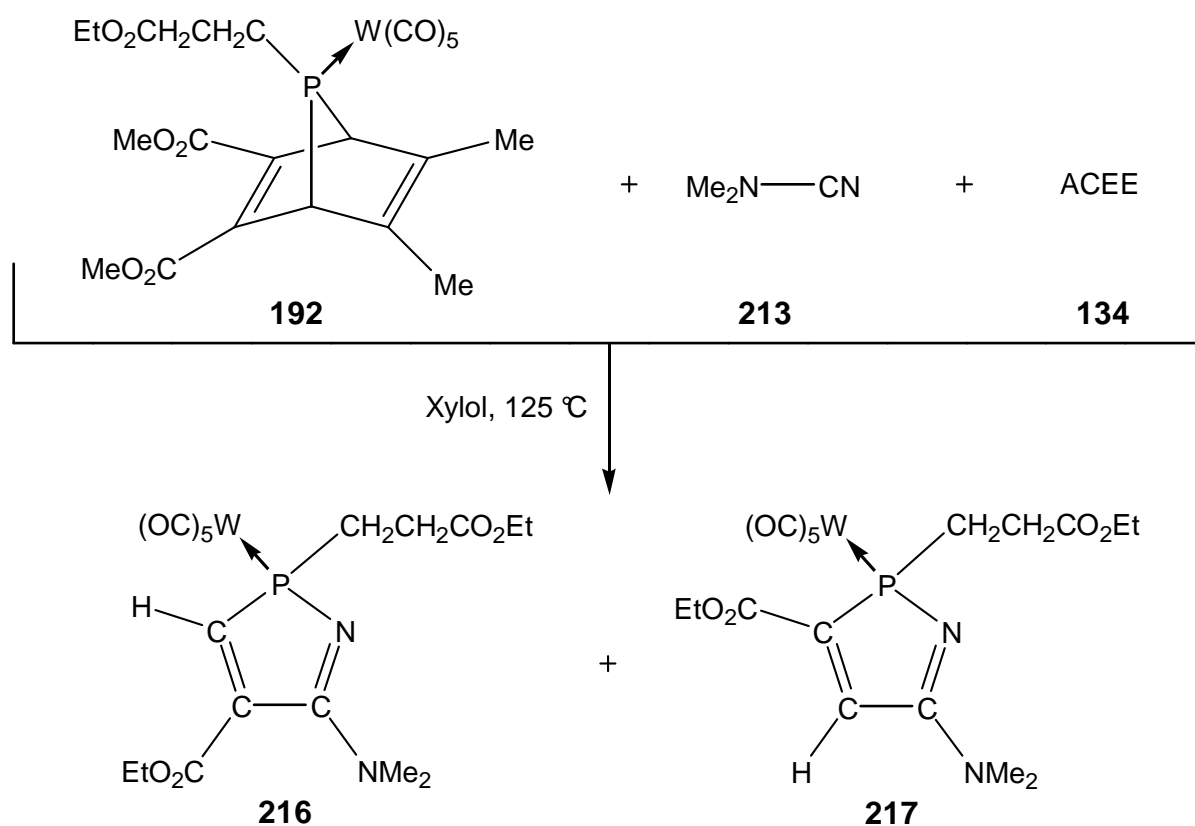
Tabelle 20: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **214** und **215**, Protonen entkoppelte Spektren.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1J_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2J_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2J_{\text{PC}}$) PNC [ppm, Hz]
200	81.6 (255.9), 20.6 (PPh ₃)	149.5 (--)*	161.8 (21.1, 2.4**)	168.5
214	82.0 (253.0)	142.2 (20.1)	160.7 (5.8)	156.9 (6.3)
215	81.1 (253.2)	141.2 (19.9)	160.3 (4.8)	155.9 (6.3)

* nicht aufgelöst, ** $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung

Im Vergleich zu den Werten des Komplexes **200** fällt hier auf, dass das C⁵-Kohlenstoffatom sehr weit hochfeld-verschoben ist, was auf die Änderung der Gruppe am C⁵-Kohlenstoff zurückzuführen ist.

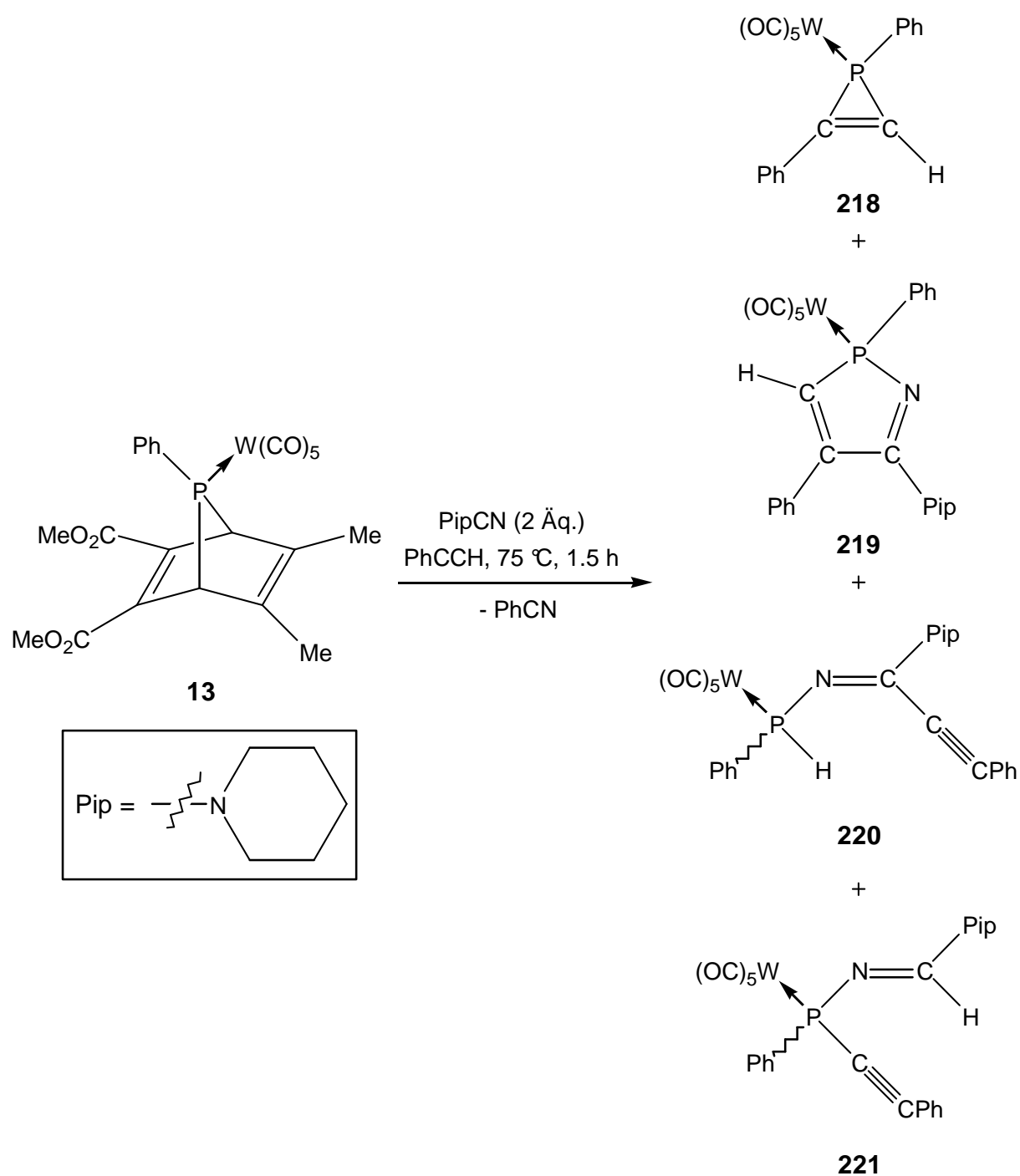
Die Dreikomponentenreaktion von **192**, **213** und dem monosubstituierten Alkin **134** lieferte die 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe **216** und **217**. Die sehr gute Regioselektivität z.B. des Nitrils **40** konnte durch die Dimethylamin-Gruppe nicht reproduziert werden, da eine Bildung des 3-substituierten Regioisomers zu beobachten war (Schema 59).



Schema 59: Bildung der 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe **216** und **217**.

Der Übergang zu den inaktiven Alkinen Ethoxyacetylen und Phenylacetylen in der Dreikomponentenreaktion des 7-Phosphanorbornadien-Komplexes **192** und Dimethylcyanamid **213**, lieferte sehr unselektive Reaktionen, aus denen kein Produkt isoliert werden konnte. Bei der Reaktion des 7-Phosphanorbornadien-Komplexes **13** mit 1-Piperidinonitril **7** und Phenylacetylen konnte ein ähnlicher Reaktionsverlauf, wie im Falle des 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplexes **1c**¹ beobachtet werden (Schema 60).

¹ R. Streubel, A. Kusenber, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2427.



Schema 60: Reaktion von Komplex **13** mit Phenylacetylen und 1-Piperidinonitril (**7**).

Die Verbindungen wurden nur anhand ihrer ^{31}P -NMR-Daten sowie durch Datenvergleich mit den Komplexen **218**, **168**, **170** und **172** identifiziert (Tabelle 21).

Tabelle 21: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Reaktionsprodukte von Komplex **13** mit Phenylacetylen und 1-Piperidinonitril **7**.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1\text{J}_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	Beobachtete Verbindungen	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1\text{J}_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]	Abgeschätzte prozentuale Verteilung der Produkte [%]
218 ^{1,2,3}	-138.9 (271.1)	218	-157.8 (271.3)	90
168 ⁴	73.4 (236.4)	219	72.8 (241.4)	4
220 ⁵	30.2 (266.7)	220	29.6 (--) [*]	3
221 ⁵	16.7 (249.2)	221	37.4 (--) [*]	3

* nicht aufgelöst

3.3.2.2.3 Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril

In der Dreikomponentenreaktion von **13**, DMAD und **182** wurde die schon erwähnte Reaktion des Nitrils mit dem Alkin zu Produkt **184** beobachtet. Interessant war aber, dass sich nach längerem Erhitzen (125 °C, zwei Stunden) ein Produkt bei 15.5 ppm bildete, welches ebenfalls keine Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante besaß. Höchstwahrscheinlich handelt es sich hierbei um ein Abbauprodukt von **184**.

Auch der Einsatz von ACEE **134** ergab keine selektive Reaktion.

¹ R. Streubel, A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2507.

² R. Streubel, *Habilitationsschrift* **1997**, Technische Universität Braunschweig.

³ A: Ostrowski, *Dissertation* **1997**, Technische Universität Braunschweig.

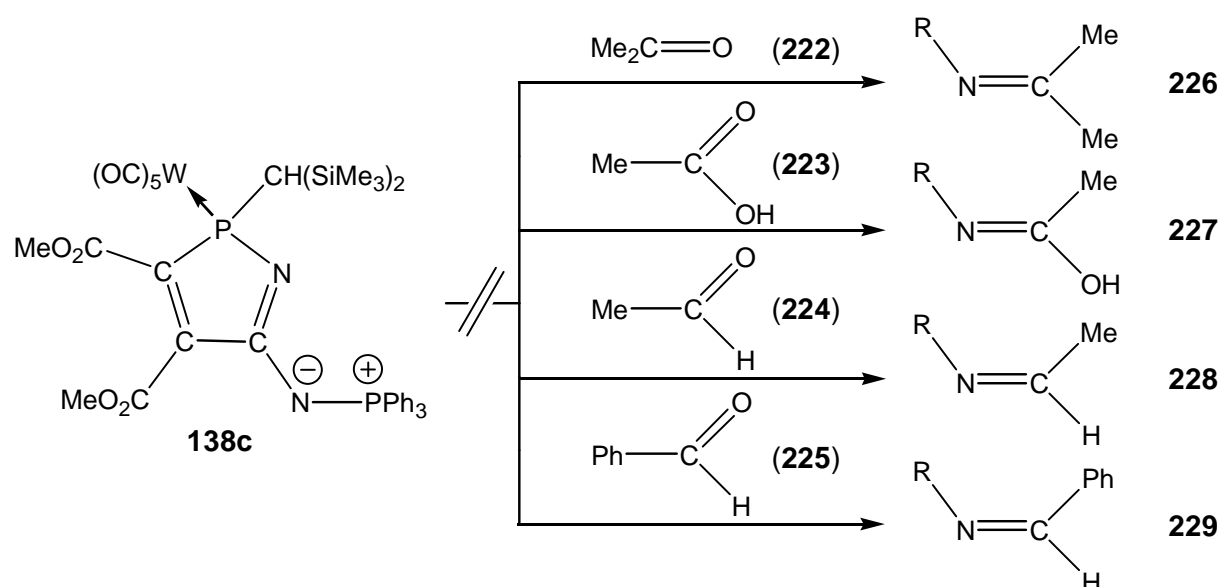
⁴ R. Streubel, A. Kusenber, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2427.

⁵ H. Wilkens, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Braunschweig.

3.4 Reaktionen an 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen

3.4.1 Reaktivität der externen N,P-Ylidfunktionalität

Eine der wichtigsten Zielsetzungen war der Aufbau von funktionalisierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen, um diese auf ihre Reaktivität untersuchen zu können und so auch eine anschließende Derivatisierung durchführen zu können. Wie in Kapitel 3.3 ausgeführt, können 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexe mit einer N,P-Funktionalität in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden. Alle folgenden Derivatisierungsversuche wurden am Komplex **138c** durchgeführt. Gemäß der in der Einleitung beschriebenen „Aza-Wittig“-Reaktion,¹ wurde versucht Komplex **138c** mit verschiedenen Carbonylderivaten zur Reaktion zu bringen, was in Schema 61 gezeigt ist. Bedauerlicherweise führte keine dieser Umsetzungen zu der erwarteten Produktbildung; in allen Fällen wurde keine Reaktion beobachtet.



Schema 61: Versuchte „Aza-Wittig“-Reaktionen mit den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **138c**.

Auch die Reaktion der Iminophosphorane **44** und **50** mit den Carbonylderivaten **222-225** führte nicht zur Bildung der erwarteten Iminderivate und Triphenylphosphanoxid, also zur „Aza-Wittig“-Reaktion, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die hier gewählten Iminophosphorane (und somit auch die daraus synthetisierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe) nicht geeignet sind um in „Aza-Wittig-Reaktionen“ zu reagieren.

¹ R. A. Meckheimer, *Synthesis* **2001**, 1, 103.

3.4.2 Reaktionen eines 2*H*-1,2-Azaphosphols

3.4.2.1 Dekomplexierung von 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexen

Von allen denkbaren Azaphospholen sind bisher nur 1*H*-1,2-Azaphosphole bekannt,^{1,2} wobei sie aromatischen Charakter aufweisen. Im Falle von 2*H*-1,2-Azaphospholen sind bislang noch keine unkomplexierten Derivate isoliert worden, so dass es schwer fällt eine Aussage über die Aromatizität des Ringsystems zu machen. Rechnungen ergaben jedoch, dass nicht von einem aromatischen System auszugehen ist.³

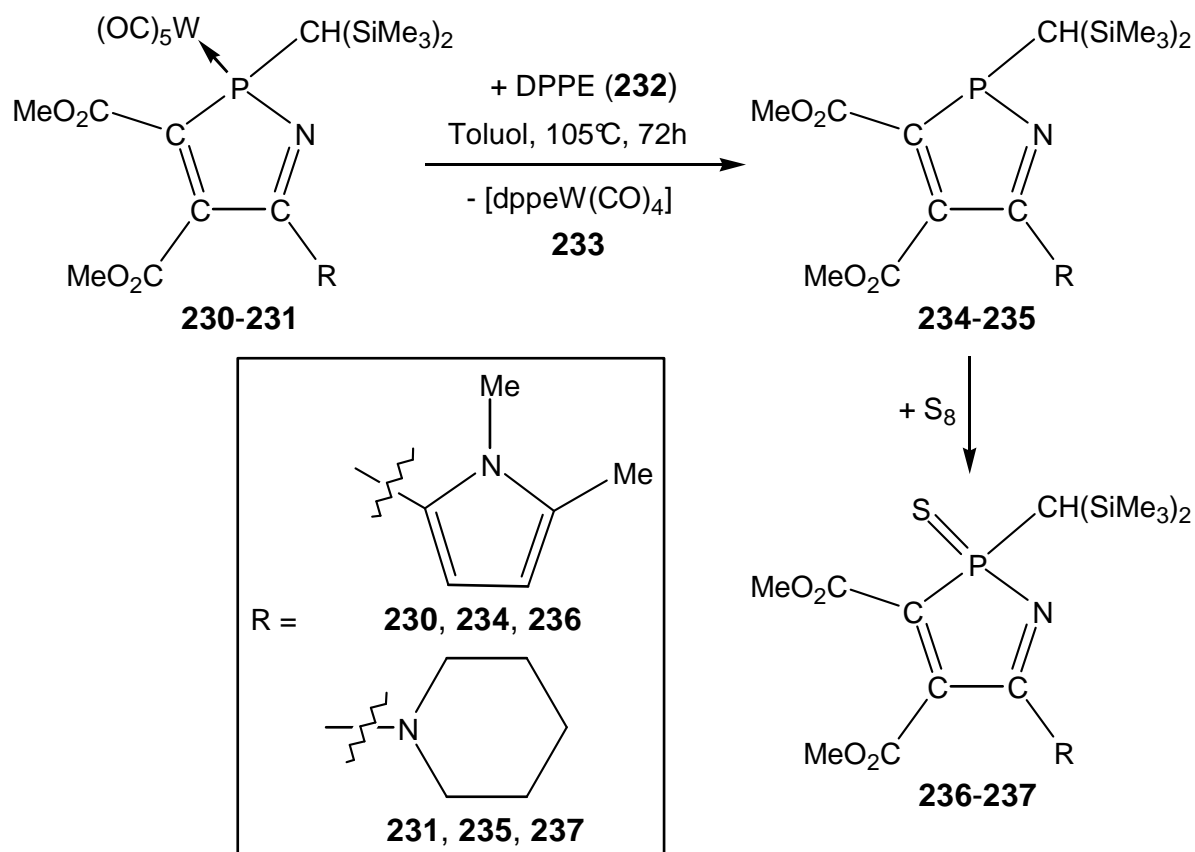
Erste Versuche zur Dekomplexierung von 2*H*-Azaphosphol-Derivaten aus ihren Komplexen waren bisher in Lösung erfolgreich, eine Isolierung der Liganden gelang jedoch nicht, da sie sich während der Chromatographie zersetzten. Dennoch konnte ihre Bildung durch anschließende Oxidation mit Schwefel weiter untermauert werden, da diese Derivate isoliert und charakterisiert wurden.⁴

¹ A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, Houben-Weyl, *Science of Synthesis* **2002**, Vol. 12, Cat. 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

² A. Schmidpeter, in: *Phosphorus-carbon heterocyclic chemistry: the rise of a new domain* **2001**, Pergamon, Amsterdam, Kapitel 4.3, S. 363.

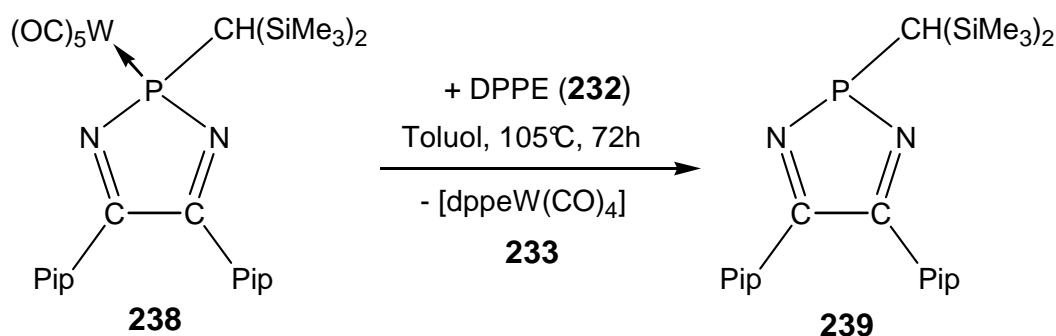
³ A. Schmidpeter, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* **1996**, Volume 3, Herausgeber: A. R. Katritzky, L. N. Rees, E. F. V. Scriven, Pergamon, Oxford, S. 709.

⁴ R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Tetrahedron* **2000**, 56, 21.



Schema 62: Dekomplexierung und Schwefelung von 2H-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen **230** und **231**.¹

Diese Dekomplexierungsmethode von *P*-Liganden aus Wolframpentacarbonyl-Komplexen mittels DPPE wurde erstmals von Mathey et al.² beschrieben. Ein erfolgreiches Beispiel für dessen Anwendungen in der P,N,C-Heterocyclenchemie zeigt das Beispiel in Schema 63.¹



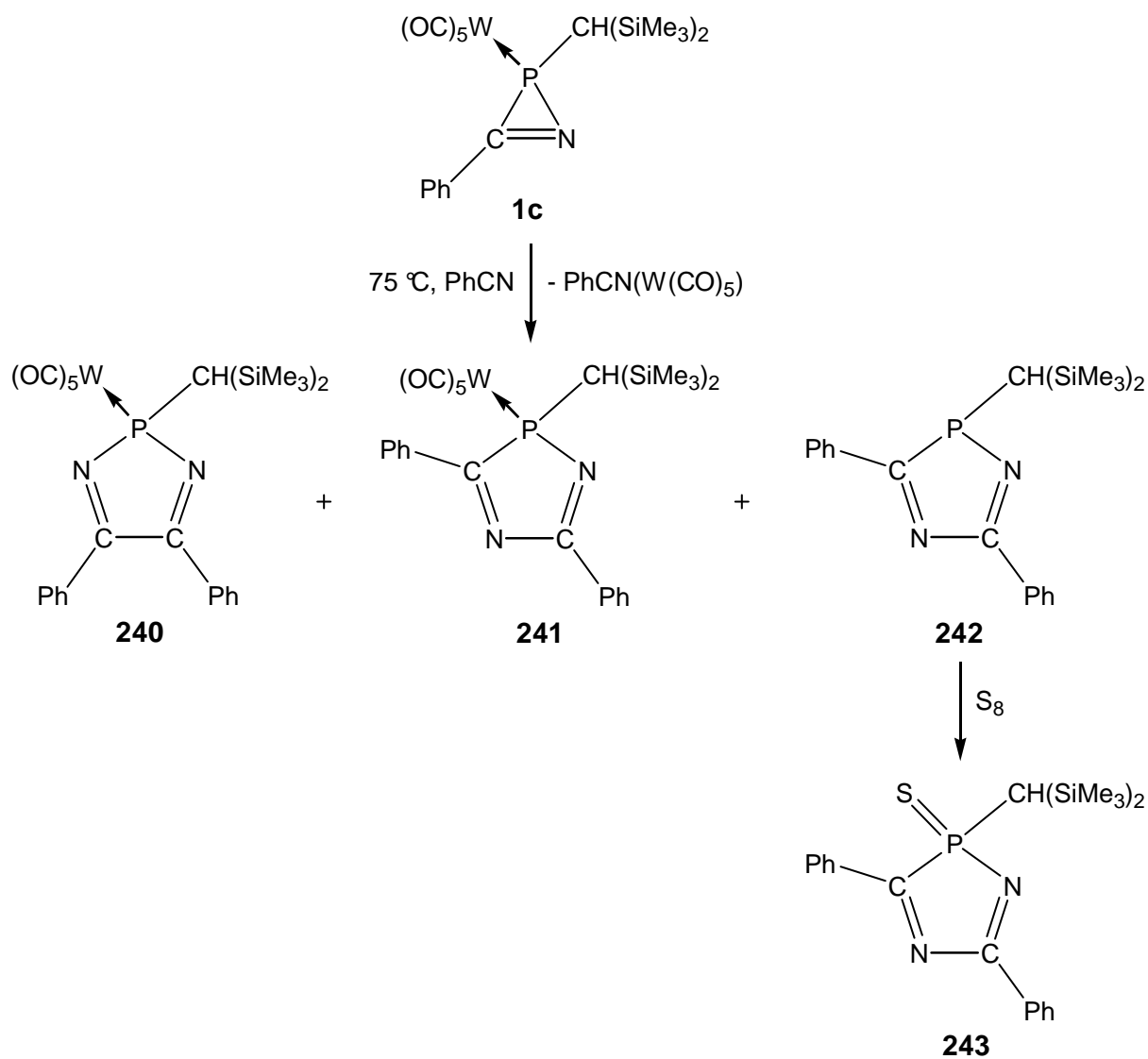
Schema 63: Dekomplexierung eines Phosphor-Stickstoff-Heterocyclus **238**.¹

¹ R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Tetrahedron* **2000**, 56, 21.

² A. E. Ferao, B. Deschamps, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 695.

Die Effektivität dieser Dekomplexierungsmethode beruht hierbei auf dem Chelateffekt des DPPE-Liganden, der so die Verdrängung des heterocyclischen Liganden unterstützt.

Auch über Dekomplexierungen mittels Erhitzen in reinem 1-Piperidinonitril oder Benzonitril wurde berichtet ein Beispiel für diese Möglichkeit der Dekomplexierung wurde von Streubel et al. gezeigt (Schema 64).¹

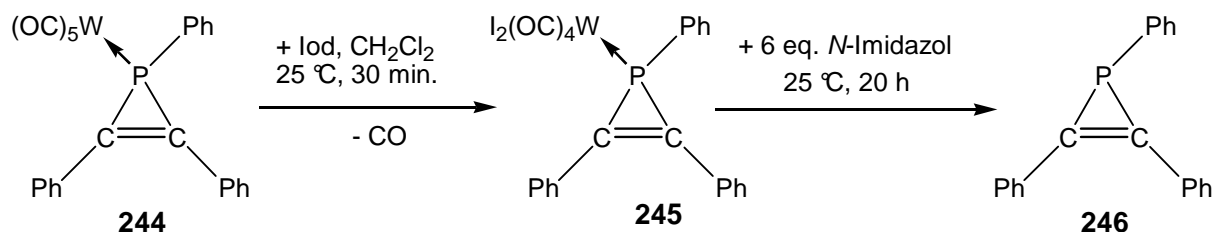


Schema 64: Dekomplexierung eines Phosphor-Stickstoff-Heterocyclus mittels Benzonitril und anschließender Umsetzung mit elementarem Schwefel.

Eine weitere Möglichkeit der Dekomplexierung phosphorhaltiger Liganden ist die Oxidation durch Iod, wobei das Zentralatom der Wolframpentacarbonylgruppe unter Verlust zweier CO-Liganden oxidiert wird. In der Folge wird die Phosphor-Wolfram-Bindung geschwächt und

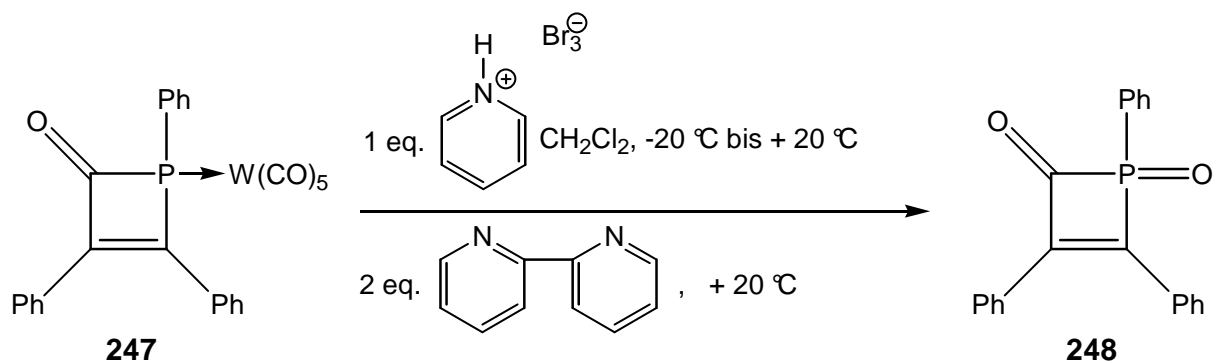
¹ R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Tetrahedron* **2000**, 56, 21.

eine Dekomplexierung durch Ligandenverdrängungsreaktion mittels *N*-Methyl-Imidazol kann erfolgen. Erfolgreiche Anwendung fand diese Methode bei der Dekomplexierung des 1*H*-Phosphirens **246** aus dem Wolframkomplex **245** (Schema 65).¹



Schema 65: Dekomplexierung des 1*H*-Phosphirens aus dem Wolframkomplex **244** mit Iod und *N*-Methyl-Imidazol.

Eine weitere Methode, welche letztlich auf der Oxidation der Wolframpentacarbonylgruppe beruht, ist die Oxidation mittels Pyridiniumperbromid; nachfolgende Reaktion mit 2,2'-Bipyridin führte dann zum Erfolg.^{2,3} Diese Reaktion wurde z.B. zur Dekomplexierung des 1,2-Dihydro-oxid-1-phosphets aus dem Wolframkomplex **247** eingesetzt (Schema 66), wobei jedoch nur der Ligand in Form des P(V)-oxids erhalten wurde.



Schema 66: Oxidative Dekomplexierung eines 1,2-Dihydrophosphet-2-ons aus **247**.

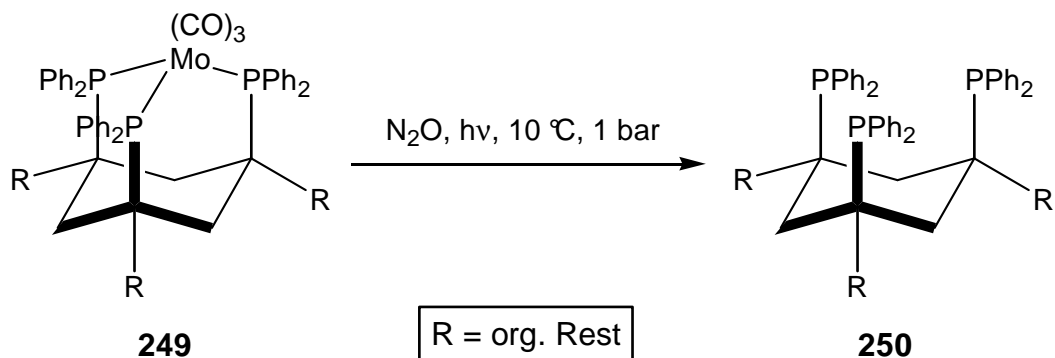
Eine besonders schonende Methode wurde für die Dekomplexierung des tripodalen Liganden **250** verwendet, hierbei wurde N₂O eingesetzt (Schema 67).⁴

¹ A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 45.

² A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5001.

³ N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1988**, 7, 1791.

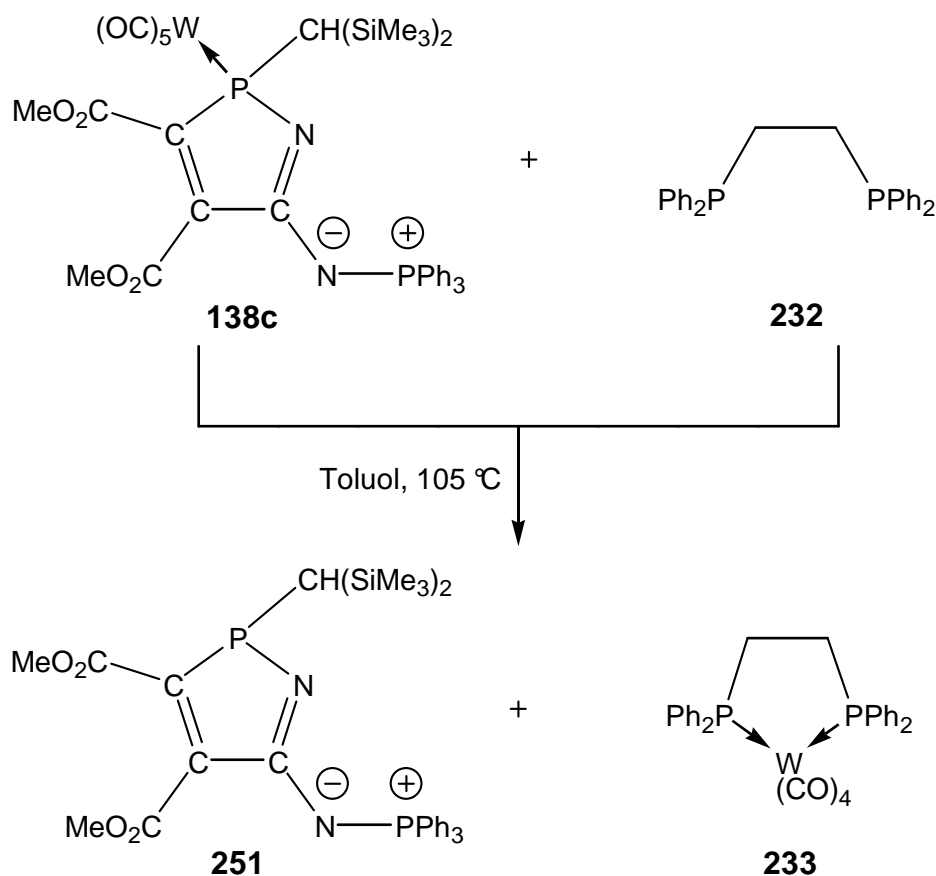
⁴ P. Stössel, H. A. Mayer, C. Maichle-Mössner, R. Fawzi, M. Steinemann, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5860.



Schema 67: Dekomplexierung des tripodalen Liganden **250** aus **249** mittels N_2O .¹

Die hier gezeigten Dekomplexierungsmethoden wurden an den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen **138c** und **198** getestet, da die Darstellung dieser Komplexe in hohen Ausbeuten verlief und sie daher leicht in größeren Mengen verfügbar waren.

Die Dekomplexierung mittels DPPE erwies sich nur im Falle des Komplexes **138c** als erfolgreich (Schema 68); im Falle von **198** konnte keine Reaktion beobachtet werden.



Schema 68: Dekomplexierung von **251** aus **138c** mittels DPPE.

¹ P. Stössel, H. A. Mayer, C. Maichle-Mössmer, R. Fawzi, M. Steinemann, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5860.

Im ersten Fall ist zu bemerken, dass das 2*H*-1,2-Azaphosphol **251** eine hohe thermische Stabilität zeigte da, obwohl die Dekomplexierung ca. 72 Stunden bei 105 °C erforderte, eine gute Ausbeute erhalten wurde. Erstaunlich war die Beobachtung, dass im Falle des Phenyl- (**198**) oder Methyl-Derivates (**197**) keine Reaktion bei 105 °C mittels DPPE festgestellt werden konnte, wobei auch eine Erhöhung der Temperatur von 105 °C bis 135 °C oder der Reaktionszeit keinen Erfolg brachte. Möglicherweise könnte ein Grund für die geringere Stabilität des Komplexes **138c** in der gedehnten Phosphor-Wolfram-Bindung gesucht werden (Tabelle 22)

Tabelle 22: P-W-Bindungslängen verschiedener 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe.

Verbindung	138c	197	198*	199	200*	150	22 ¹
P-W-Bindung [pm]	253.84(4)	249.41(6)	250.36(5) 251.10(5)	249.47(7)	249.32(7) 248.91(7)	253.38(7)	249.96(5)

* zwei unabhängige Moleküle

Aus den Bindungslängen ist ersichtlich, dass der Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierte Komplex **138c** die längste Phosphor-Wolfram-Bindung im Vergleich zu den in der Tabelle 22 aufgeführten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen besitzt. Dies könnte ein Grund sein, warum sich nur dieser Komplex mit DPPE dekomplexieren ließ. Die Länge der Bindung kann durch den sehr sperrigen Substituenten erklärt werden, der große Rest „drückt“ das Wolframpentacarbonylfragment nach außen, so dass eine P-W-Bindungsaufweitung erfolgt. Nur der ähnlich sperrige Cp*-Substituent weist eine fast gleich lange P-W-Bindung auf, eine Dekomplexierung mittels DPPE wurde in diesem Fall aber nicht untersucht, da kein weiteres Startmaterial zur Verfügung stand. Auch eine Dekomplexierung von 2*H*-Azaphosphol-Wolframkomplexen (**162**), welche nur eine Ester-Gruppe in 4-Position besitzen, bereitet Schwierigkeiten. Mit DPPE konnte nur eine sehr langsame bzw. unvollständige Dekomplexierung beobachtet werden.

Probleme bereitete die Reinigung des 2*H*-1,2-Azaphosphols **251**. Der Komplex zersetzte sich selbst bei tiefen Temperaturen (-50 °C) während der Chromatographie (Verwendung von Kieselgel oder Aluminiumoxid). Eine Anreicherung des Komplexes gelang erst durch Filtration der Reaktionsmischung aus *n*-Pentan bei -50 °C, wodurch der Komplex **233**

¹ R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3686.

größtenteils entfernt werden konnte. Durch anschließende Chromatographie bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (silanisiertes Kieselgel) gelang es, die analytischen Daten des ersten 2*H*-1,2-Azaphosphols zu erhalten (Tabelle 23).

Tabelle 23: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten des isolierten 2*H*-1,2-Azaphosphols **251**, Protonen entkoppelte Spektren.

Verbindung	$\delta\text{ }^{31}\text{P}$ ($^1\text{J}_{\text{WP}}$) <i>PW</i> [ppm, Hz]	$\delta\text{ }^{31}\text{P}$, ($^4\text{J}_{\text{PP}}$) <i>PPh₃</i> [ppm, Hz]	$\delta\text{ }^{13}\text{C}$ ($^1\text{J}_{\text{PC}}$) <i>PCC</i> [ppm, Hz]	$\delta\text{ }^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) <i>PCC</i> [ppm, Hz]	$\delta\text{ }^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) <i>PNC</i> [ppm, Hz]
251	79.1*	15.9 (2.3)	158.2 (41.2, 2.1**)	144.5 (56.6, 26.2***)	128.0 (1.9)
138c	85.8 (249.6)	14.7	163.1 (14.0)	149.0 (48.1, 25.8***)	153.3

* breites Singulett, ** $^4\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung, *** $^3\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung

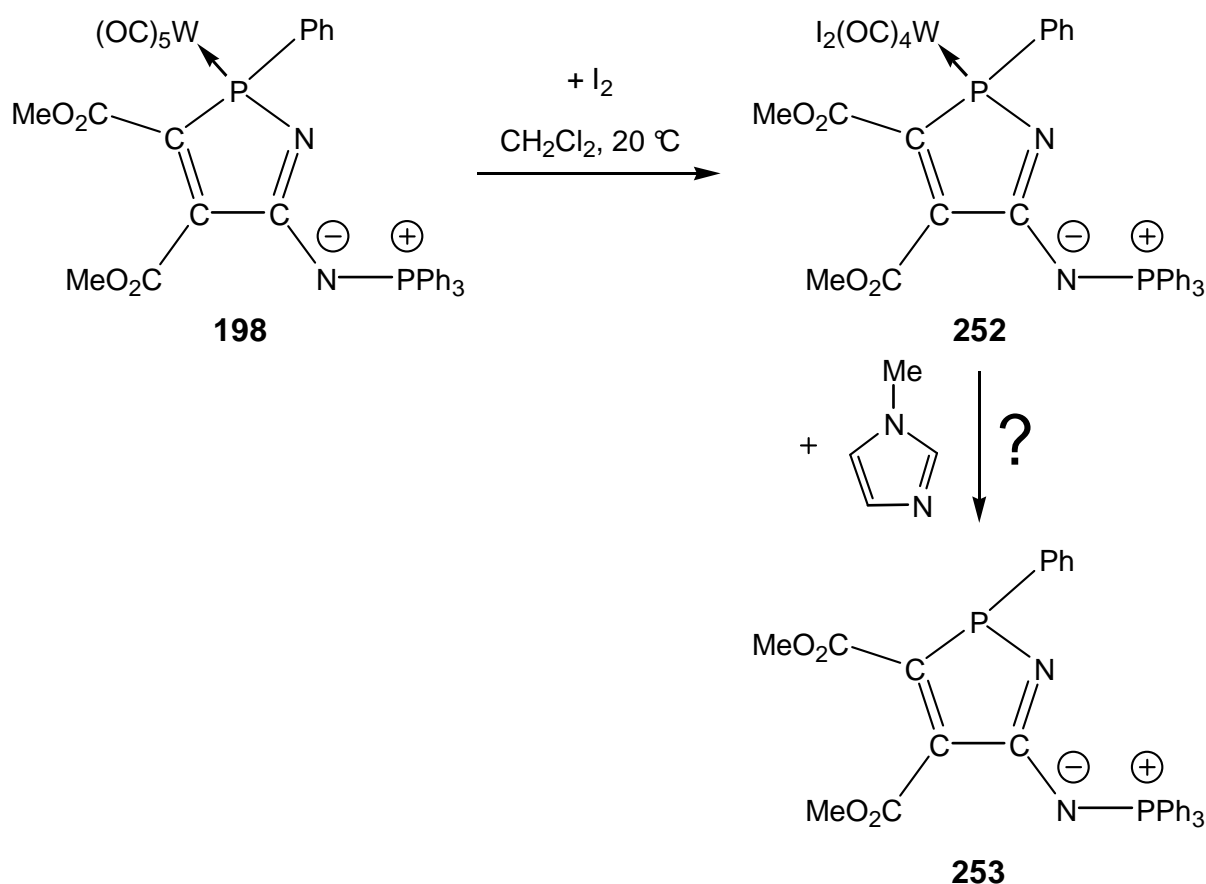
Der Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten von **251** mit denen des komplexierten Azaphosphols zeigte nur geringfügige Unterschiede, lediglich die Verschiebung der Resonanz des C^5 -Atoms zu hohem Feld deutet eine Veränderung elektronischer Verhältnisse an.

Ein Vergleich der massenspektrometrischen Daten zeigte, dass auch das 1,2-Azaphosphol **251** im *pos.*-DCI Modus ein Verlust des $\text{PPh}_3^{+\bullet}$ -Fragment aufweist. Interessant war hingegen die Fragmentierung im *neg.*-DCI Modus. Dort wurde als Basispeak die Abspaltung des Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten aus dem Radikalkation beobachtet, was somit die Bildung des 1,2-Azaphospholid-Fragmentes bedeuten würde.

Da die Dekomplexierung mittels DPPE einen großen präparativen Aufwand bedeutete und die Ausbeuten nicht so gut waren (ca. 15 %), wurde versucht, die anderen oben erwähnten Dekomplexierungsmethoden auf die 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe **138c** und **198** anzuwenden.

Die thermische Reaktion des Komplexes **198** in reinem 1-Piperidinonitril oder Benzonitril führte ebenfalls zum Erfolg. Der entscheidende Nachteil dieser Methode gegenüber der Methode mit DPPE war jedoch, erstens die lange Reaktionszeit (> 120 Stunden), zweitens die Unvollständigkeit der Reaktion und drittens die schlechte Trennbarkeit der $[(\text{W}(\text{CO})_5\text{CNR})]$ -Komplexe vom dekomplexierten 2*H*-1,2-Azaphosphol **251**. Das *P*-Phenyl-substituierte 2*H*-1,2-Azaphosphol **253** besitzt vermutlich Resonanzen bei 76.0 und 22.2 ppm, wobei hier die Hochfeld-Verschiebung der Resonanzen im Vergleich zu denen des Komplexes **198** als Indiz für das Vorliegen des dekomplexierten 2*H*-1,2-Azaphosphols genommen werden kann.

Wie oben ausgeführt, beruht eine weitere Möglichkeit der Dekomplexierung auf der Kombination einer Oxidations- und Ligandenverdrängungsreaktion. Setzte man Komplexe **138c** und **198** mit Iod um, so konnte ein Gasbildung beobachtet werden, während jedoch im Falle von Komplex **198** eine selektive Oxidation zu Komplex **252** stattfand, wurde bei **138c** nur eine unselektive Reaktion festgestellt. Komplex **252** zeigte die für solche Komplexe typische Hochfeld-Verschiebung von 60.6 und 24.6 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum und auch die Abnahme der Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante um etwa 10 Hz ($^1J_{\text{WP}} = 242.0$ Hz). Die ^{13}C -NMR-Daten von **252** sind nahezu identisch mit denen des Komplexes **198**. Nur die Kopplung des Carbonyl-Fragments fällt mit 5.2 Hz deutlich kleiner aus als beim nicht oxidierten Komplex (22.6 Hz). Die anschließende Umsetzung mit *N*-Methyl-Imidazol einmal als „Eintopf“-Reaktion und einmal mit dem isolierten Komplex **252** führte jedoch nicht zur Dekomplexierung des 2*H*-1,2-Azaphospholliganden. Es fand nur eine unselektive Reaktion statt, wobei sich das dekomplexierte 2*H*-1,2-Azaphosphol durchaus unter den Produkten befinden könnte (Schema 69).

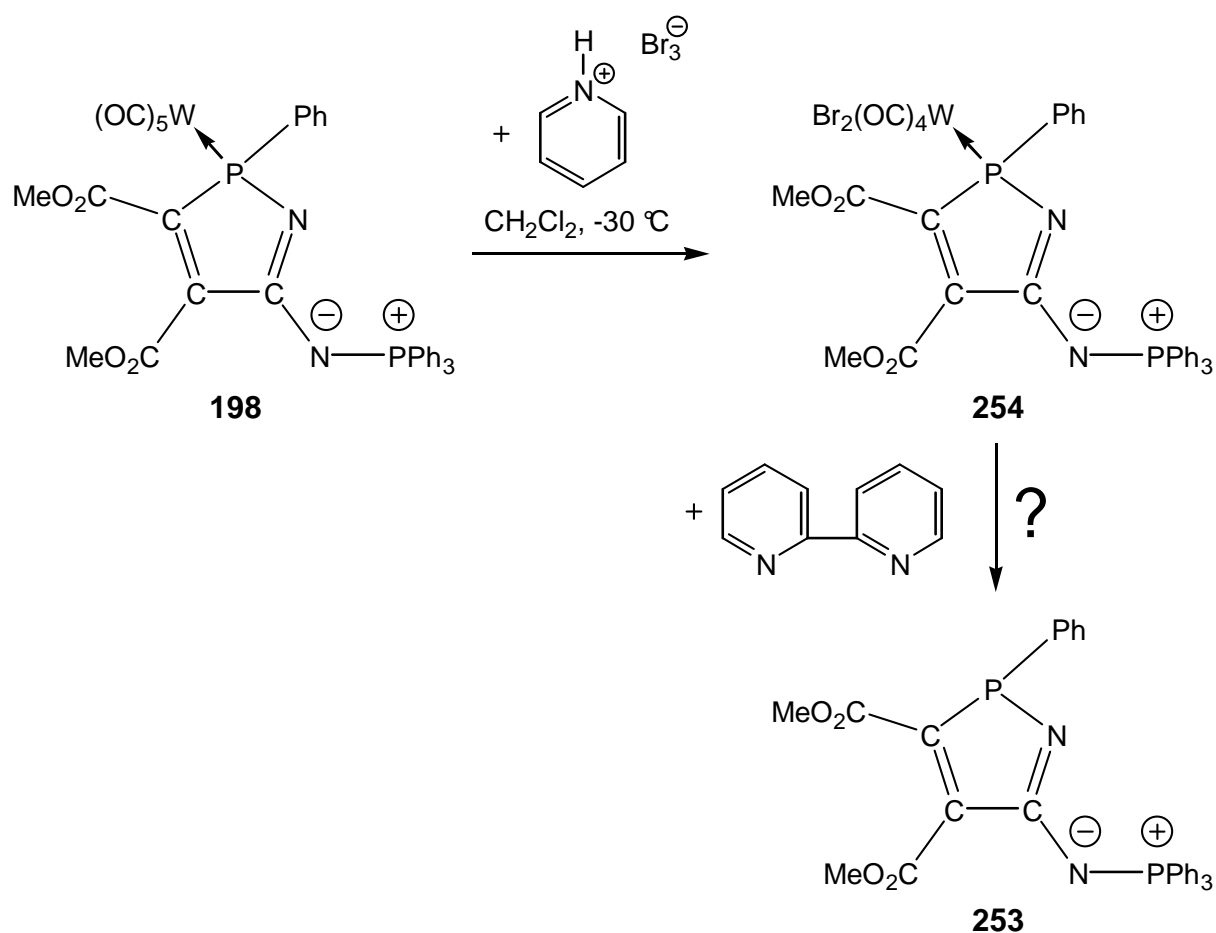


Schema 69: Umsetzung von Komplex **198** mit Iod und *N*-Methyl-Imidazol.

Das Ergebnis der Reaktion mit dem Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Derivat überraschte hingegen. Werden Iod, *N*-Methyl-Imidazol und der Komplex **159c** in einer „Eintopf“-Reaktion umgesetzt, so fand keine Reaktion statt. Wird hingegen Iod ohne Gegenwart von *N*-Imidazol zu einer Lösung des Komplexes hinzugegeben, so bildet sich ein Produkt bei 92.3 ($^1J_{WP} = 229.1$ Hz) und 25.4 ppm. Eine anschließende Umsetzung mit *N*-Methyl-Imidazol zeigte aber keine bzw. nur eine unvollständige Reaktion zu mehreren nicht identifizierten Produkten.

An Komplex **198** wurde auch die Pyridinium-Perbromid/2,2'-Bipyridin-Methode getestet. Das Metall wird ebenfalls unter CO-Abspaltung oxidiert. Durch diese Oxidation wird, wie im Falle der Reaktion mit Iod, die Phosphor-Wolfram-Bindung geschwächt und eine Entfernung des Metallfragments durch einen chelatisierenden Liganden ermöglicht.

Die Oxidation des *P*-Phenyl-substituierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexes **198** verlief selektiv zum oxidierten Komplex **254**. Die anschließende Umsetzung mit 2,2'-Bipyridin führte jedoch leider nicht zum Erfolg; die Reaktion war unselektiv (Schema 70).



Schema 70: Umsetzung von **198** mit Pyridinium-Perbromid und 2,2'-Bipyridin.

Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten der Diiod-Komplexe **252** bzw. Dibrom-Komplexe **254** zeigte deutliche Ähnlichkeiten dieser Verbindungen (Tabelle 24), wobei lediglich die höhere Hochfeld-Verschiebung des Komplexes **252** und die höhere Phosphor-Wolfram-Kopplung ein wenig aus dem Rahmen fällt.

Tabelle 24: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **252** und **254**, Protonen entkoppelte Spektren.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1\text{J}_{\text{WP}}$) <i>PW</i> [ppm, Hz]	$\delta^{31}\text{P}$, ($^4\text{J}_{\text{PP}}$) <i>PPh₃</i> [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1\text{J}_{\text{PC}}$) <i>PCC</i> [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) <i>PCC</i> [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) <i>PNC</i> [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) <i>trans-CO</i> [ppm, Hz]
252	60.6 (242.0)	24.6	145.2 (35.7)	141.9 (20.2)	160.2 (9.6)	206.3 (5.2)
254	76.0 (232.3)	24.4	144.4 (35.4, 1.7*)	143.0 (20.3)	160.2 (9.4)	210.5 (9.5)

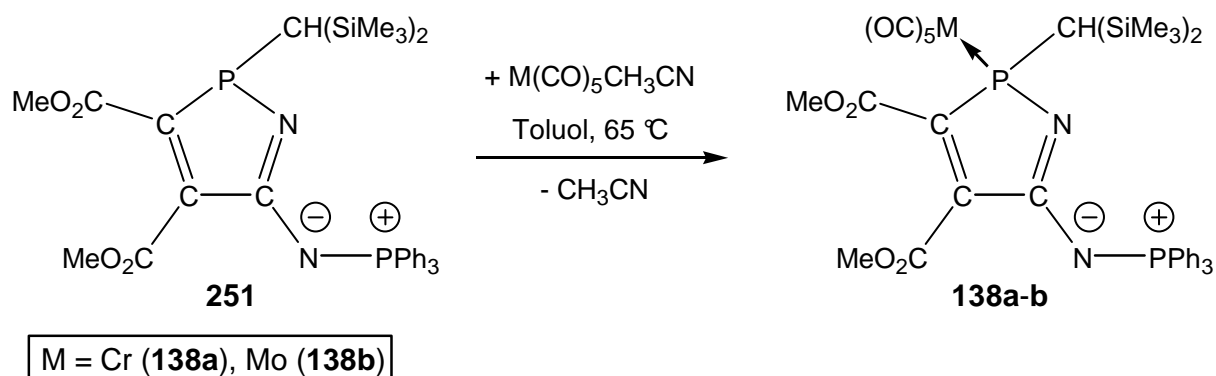
* $^4\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung

Eine besonders schonende Methode zur Dekomplexierung sollte die Druckreaktion der Komplexe mit CO sein. Daher wurde versucht, durch Erhitzen des Komplexes **138c** und **200** in einer CO-Atmosphäre (130 bar, 80 °C) die nicht komplexierten 2*H*-1,2-Azaphosphole zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Erhitzen des Komplexes **138c** auf 110 °C für 72 Stunden ergab eine nicht vollständige, unselektive Reaktion mit einem Produkt mit einer Resonanz bei 66.7/28.2 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum. Dieses Signal wies keine Phosphor-Wolfram- und Phosphor-Wasserstoff-Kopplung auf; die Konstitution dieses Produktes konnte nicht geklärt werden.

3.4.2.2 Umsetzung des 2*H*-1,2-Azaphosphols **251** mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen

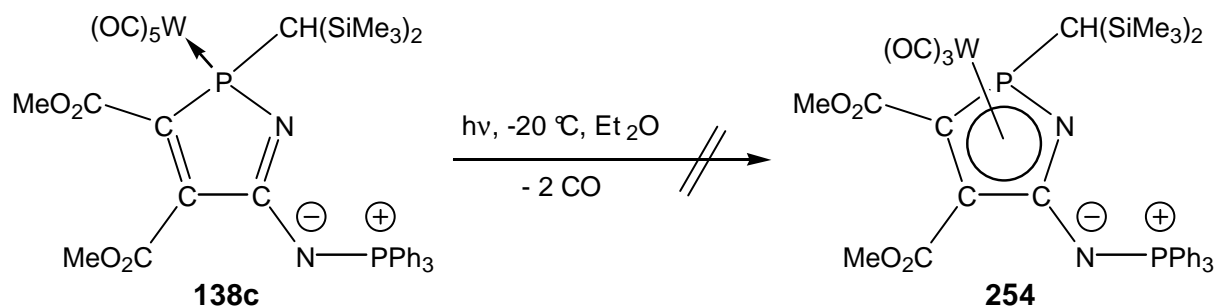
Alle nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurden mit frisch erzeugten Reaktionslösungen von **251**, wie unter Kapitel 3.4.2.1 beschrieben wurde, durchgeführt.

Als erste Testreaktion wurde versucht, das 1,2-Azaphosphol **251** mit den Monoacetonitriltetracarbonyl-Metallkomplexen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{CN}]$ der Metalle $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ zur Reaktion zu bringen, was auch im Falle der Chrom- und Molybdänkomplexe problemlos gelang (Schema 71).

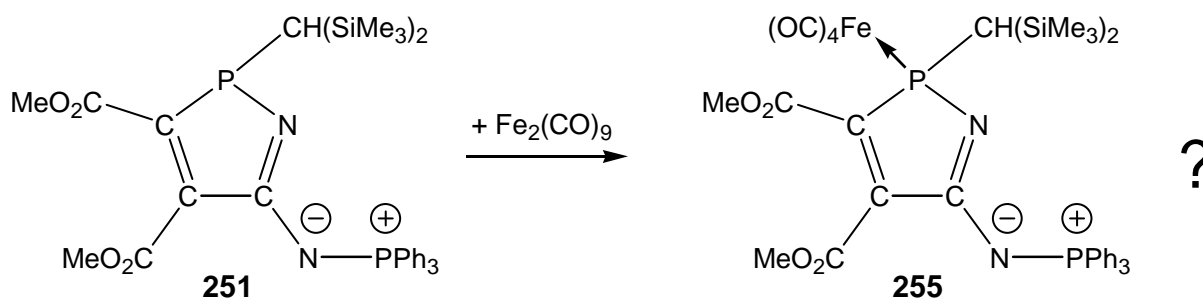
Schema 71: Komplexierung von **251** mittels $[\text{M}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{CN}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$).

Die ^{31}P -NMR-Resonanzen liegen im erwarteten Bereich solcher Komplexe (**138a**: 130.7 und 14.2 ppm, **138b**: 106.7 und 14.1 ppm). Eine Reaktion von **251** mit dem Wolfram-Acetonitril-Komplex wurde nicht beobachtet.

Einen Versuch den η^5 -Komplex **254** mittels Photolyse aus dem Komplex **138c** darzustellen misslang (Schema 72).

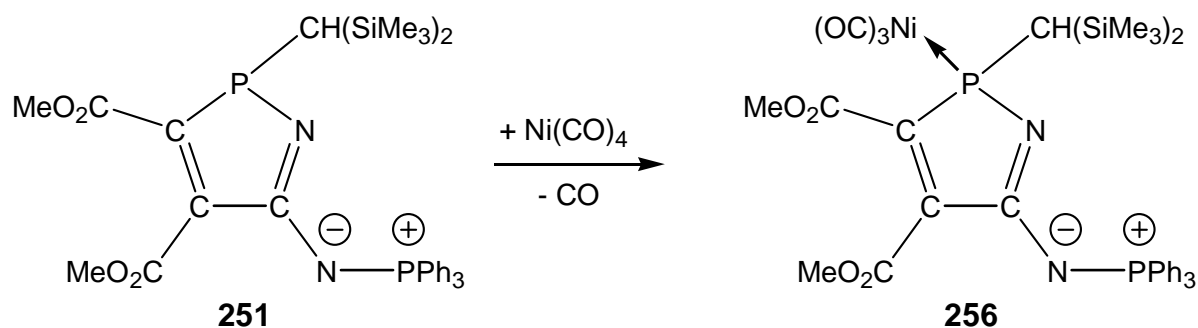
Schema 72: Photolyse des Komplexes **138c**.

Einen unerwarteten Reaktionsverlauf nahm die Umsetzung von **251** mit Dieisennonacarbonyl. Statt der erwarteten Bildung des Eisentetracarbonyl-Komplexes **255**, wurde die Bildung einer Verbindung mit einem AB-Spinsystem im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung festgestellt (130.6 und 96.3 ppm mit einer J_{PP} -Kopplungskonstante von 19.6 Hz) (Schema 73).

Schema 73: Komplexierungsversuch von **251** mittels Dieisennonacarbonyl.

Dieses Spinsystem kann jedoch mit der oben vorgeschlagenen Struktur nicht erklärt werden, da die Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstante zu groß für eine $^4J_{PP}$ -Kopplung wäre und auch die Resonanz bei 96.3 ppm für die Triphenylphosphonio-Gruppe nicht plausibel ist. Leider konnte der Komplex nicht isoliert werden.

Sehr selektiv verlief hingegen die Umsetzung von **251** mit Nickeltetracarbonyl, welches im Überschuss zur Reaktionslösung gegeben wurde. Die Komplexierung verlief hierbei wie erwartet unter CO-Gasentwicklung. ^{31}P -NMR-spektroskopisch konnte die Bildung des Nickel-Komplexes **256** beobachtet werden (Schema 74), welcher dann nach Säulenchromatographie rein erhalten wurde.



Schema 74: Synthese des Nickel-Komplexes **256**.

Ein Vergleich der charakteristischen NMR-Daten des Komplexes **256** mit denen des Wolframkomplexes **138c** zeigt, dass **256** eine Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanz und eine wesentlich kleinere $^2J_{PC}$ -Kopplung zeigt; die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten sind jedoch nahezu identisch. Nur die Signale der Carbonyl-Liganden von Komplex **256** (194.8 ppm (CO), 195.8 ppm (CO)) sind deutlich verschieden (**138c** (197.9 ppm ($^2J_{PC} = 7.3$ Hz, *cis*-CO), 200.0 ppm ($^2J_{PC} = 22.7$ Hz, *trans*-CO)) (Tabelle 25).

Tabelle 25: Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten des Nickel-Komplexes **256**, Protonen entkoppelte Spektren, gemessen in CDCl_3 .

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{WP}$) PW/Ni [ppm, Hz]	$\delta^{31}\text{P}$, ($^4J_{PP}$) PPh ₃ [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1J_{PC}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2J_{PC}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2J_{PC}$) PNC [ppm, Hz]
256	99.5*	17.2 (1.1)	165.4 (14.0, 8.3**)	146.5 (22.0, 21.6***)	149.3 (12.2)
138c	85.8 (249.6)	14.7	163.1 (14.0)	149.0 (48.1, 25.8***)	153.3

* breites Singulett, ** $^4J_{PC}$ -Kopplung, *** $^3J_{PC}$ -Kopplung

Von Komplex **256** konnte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 35), wobei der Kristall ein ungeordnetes Lösungsmittelmolekül enthält. Trotz dieser Fehlordnung konnte die Konstitution des Komplexes **256** eindeutig bestimmt werden.

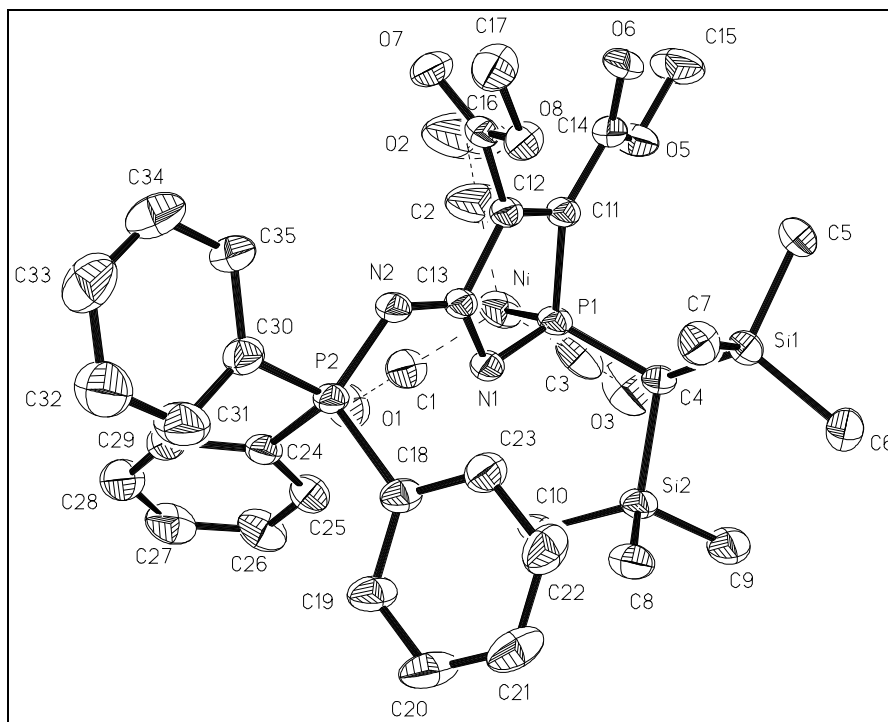


Abbildung 35: Molekülstruktur des Komplexes **256** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Wie bei den Strukturen der anderen *2H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexe (siehe Kapitel 3.3) besitzt die koordinative Umgebung des Phosphoratoms eine verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre mit Bindungswinkeln zwischen von $93.65(18)^\circ$ (N1-P1-C11) und $116.33(13)^\circ$ (C4-P1-Ni). Der kleine endocyclische Winkel am Phosphor wird durch das Fünfringsystem erzwungen und ist nahezu identisch mit den Werten von *2H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen^{1,2}.

Der Bindungsabstand P1-C4 liegt bei 182.9(4) pm. Diese Bindungsweitung könnte ebenfalls aus sterischen Gründen erfolgt sein. Die P1-N1-Bindung zeigt mit 169.6(4) pm eine signifikante Verlängerung gegenüber dem Standardwert³ von 165.2 pm für derartige Bindungssituationen, was ebenfalls auf die sterische Situation im Fünfring zurückzuführen ist.

¹ R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1492.

² Vergleiche auch Kapitel 3.3.

³ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

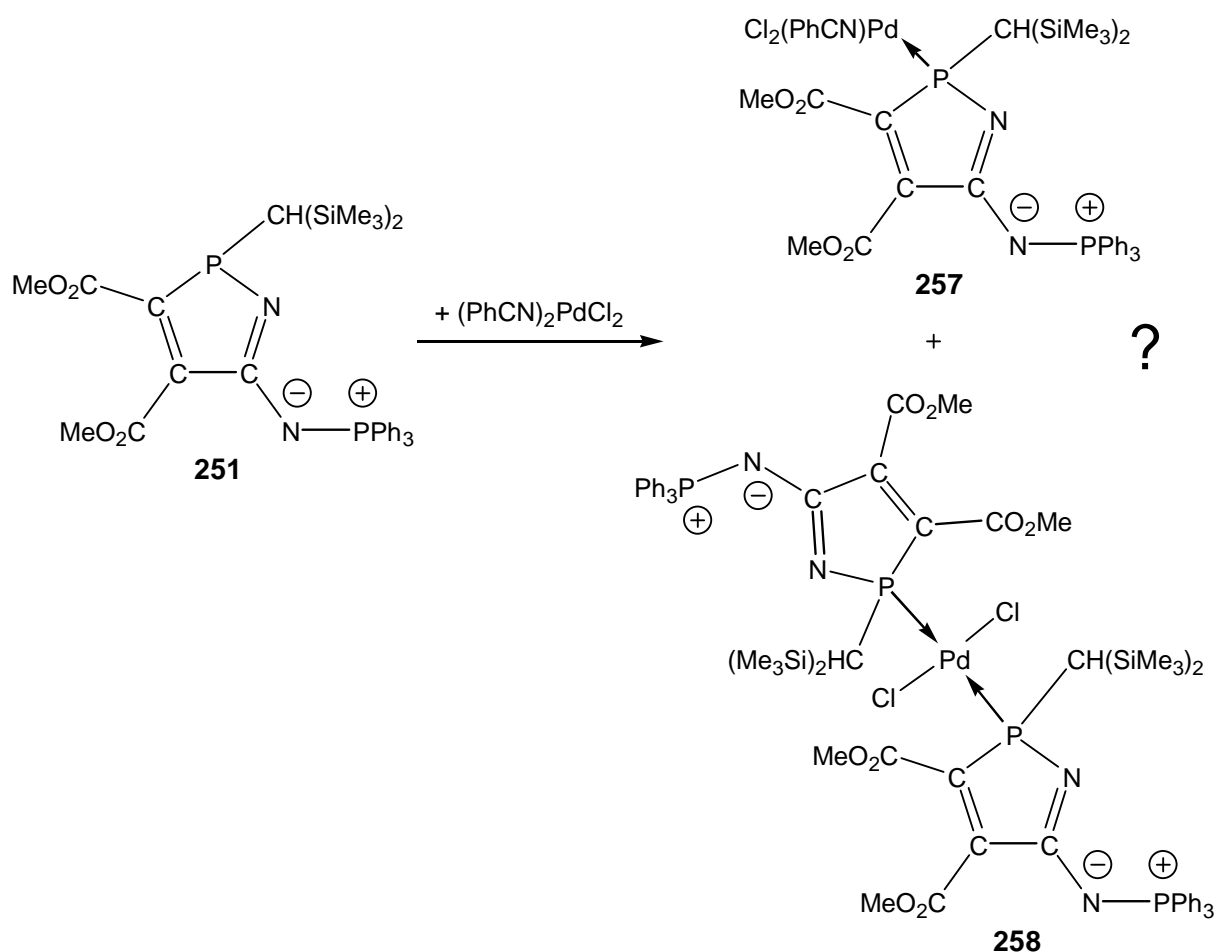
Die sehr lange P1-C11-Bindung (183.4(4) pm) kann in diesen Fällen durch die anspruchsvolle Substitution am Kohlenstoff und damit einhergehender Beeinflussung der Reste am Kohlenstoff und Phosphor untereinander begründet werden.

Der Fünfring ist nicht planar, die größte Abweichung liegt an C11. Betrachtet man den Winkel P1-C11-C14, so stellt man fest, dass er mit 130.2(3)° der größte Bindungswinkel im Ringgerüst ist. Er liegt außerdem um etwa 7° höher als bei den Wolframpentacarbonyl-Derivaten. Der Fünfring hat einen deutlichen Trend zu einer Briefumschlag Konformation, wobei die Atome P1-N1-C13-C12 eine Ebene bilden (Torsionswinkel: -6.6°).

Die Bindungslänge C13-N2 liegt mit 133.8(6) pm im Bereich der üblichen Literaturwerte.¹ Der Torsionswinkel N1-C13-N2-P2 liegt bei 5.0°. Dies deutet auf eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung zwischen dem Ringsystem und dem Substituenten hin. Die NPh₃-Gruppe nimmt eine *s-cis*-Konfiguration bezüglich der C13-N2 Bindung ein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch versucht, erste Metallkomplexe der katalytisch aktiven Metalle Palladium und Platin darzustellen. Die Umsetzung des 2*H*-1,2-Azaphosphols **251** mit einem Überschuss von (PhCN)₂PdCl₂ lieferte drei Produkte, die alle in einem engen Verschiebungsbereich von ca. 82.0 bis 85.1 ppm den A-Teil eines AB-Systems im ³¹P-NMR der Reaktionslösung zeigten, wobei eine Zuordnung der einzelnen Signale und eine Trennung nicht gelang. Es könnte sich dabei einmal um das einfach komplexierte 2*H*-1,2-Azaphosphol, sowie um das PdCl₂-verbrückte System handeln. Die B-Teile der zugehörigen Triphenylphosphanio-Gruppe konnten den einzelnen Signalen nicht zugeordnet werden (Schema 75).

¹ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

Schema 75: Komplexierung von **251** mit $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$.

3.4.3 Oxidation von 2H-1,2-Azaphosphol-Komplexen mit Chalkogenatom-Quellen

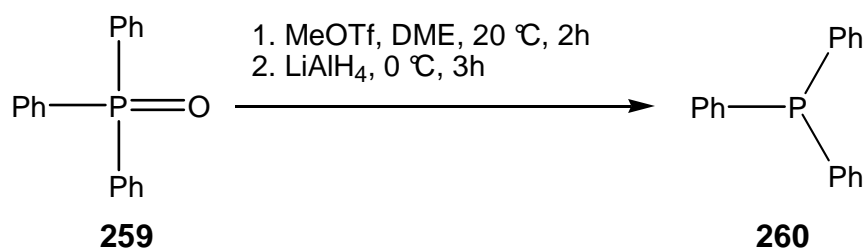
Die grundlegende Idee der nachfolgenden Experimente war, die 2H-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexe durch eine Oxidations/Reduktions-Reaktionssequenz über die Stufe von 2H-1,2-Azaphosphol-P(V)-Chalkogeniden (Chalkogenid = O, S, Se, Te) in die nicht-kordinierten 2H-1,2-Azaphospholderivate zu überführen. Hierfür kamen z.B. die Sauerstofftransfer-Reagenzien Trimethyl-N-Oxid, Harnstoff-Wasserstoffperoxid, Wasserstoffperoxid, Dimethylsulfoxid (DMSO) und Luftsauerstoff sowie elementare Chalkogenide (S_8 , Se_{grau} , Te) als Oxidationsmittel in Betracht. Eine nachfolgende Reduktion könnte mit verschiedenen problemangepaßten Reagenzien wie LiAlH_4 ¹, Si_2Cl_2 ², HSiCl_3 ³ (Chalkogenid = Sauerstoff), oder R_3P (im Falle der P-Chalkogenide = S, Se, Te)⁴ (Schema 76) gelingen.

¹ T. Imamoto, S.-I. Kikuchi, T. Miura, Y. Wada, *Org. Lett.* **2001**, 3, 87.

² K. Naumann, G. Zon, k. Mislov, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7012.

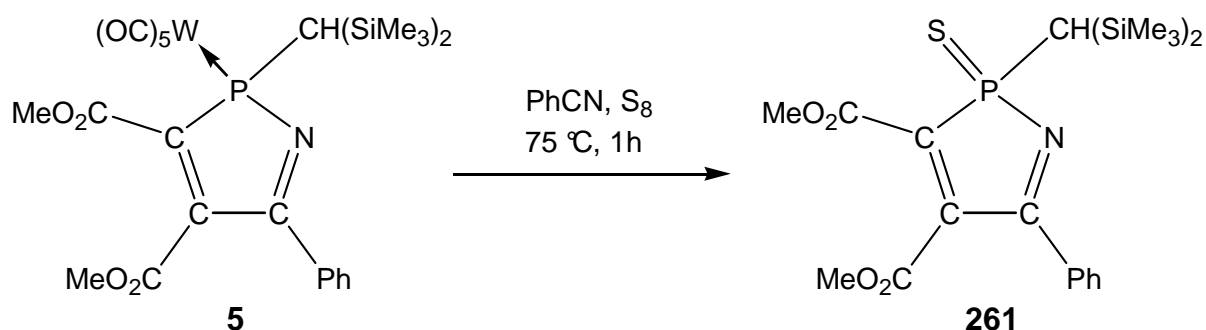
³ H. Fritsche, U. Husserodt, F. Korte, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 71.

⁴ O. Tissot, M. Gouygov, J. C. Darin. G. G. A. Baluvoinc, *Acta Cryst* **1998**, C54, 876.



Schema 76: Reduktion des Triphenylphosphan-*P*-oxids **259** mit LiAlH₄.¹

Die Oxidation des Phosphorzentrums vom 2*H*-1,2-Azaphosphol gelang erstmals durch Einsatz 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplex **5**, wobei in diesem Fall eine Umsetzung mit Schwefel in Benzonitril zum Erfolg führte (Schema 77).^{2,3}



Schema 77: Darstellung des ersten 2*H*-1,2-Azaphosphol-*P*-sulfids **261**.³

Bei der Umsetzung des 2*H*-1,2-Azaphosphols **251** mit elementarem Tellur konnte keine Reaktion beobachtet werden; auch lange Reaktionszeiten und Erwärmen führten nicht zum Erfolg.

Zur versuchten Oxidation des Phosphorzentrums von frisch erzeugten **251** mit Sauerstoff wurden verschiedene Methoden untersucht. So wurde z.B. versucht eine Oxidation durch Luftsauerstoff herbeizuführen. Hierzu wurde das Reaktionsgefäß nach der Dekomplexierung geöffnet und die Reaktionslösung drei Wochen an Luft stehen gelassen. Selbst in diesem Zeitraum waren nur wenige, vermutliche Oxidationsprodukte bzw. Hydrolyseprodukte zu beobachten; das 2*H*-1,2-Azaphosphol **251** war jedoch ³¹P-NMR-spektroskopisch noch immer das Hauptprodukt. Die Umsetzung der Reaktionslösung von **251** mit Trimethyl-*N*-Oxid verlief ebenfalls erfolglos, da die Reaktion unselektiv war. Es hatte den Anschein, als wenn eine Umsetzung mit der Ylid-Funktion stattgefunden hat, da eine Bildung von Triphenylphosphanoxid im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet wurde. Auch bei der Umsetzung

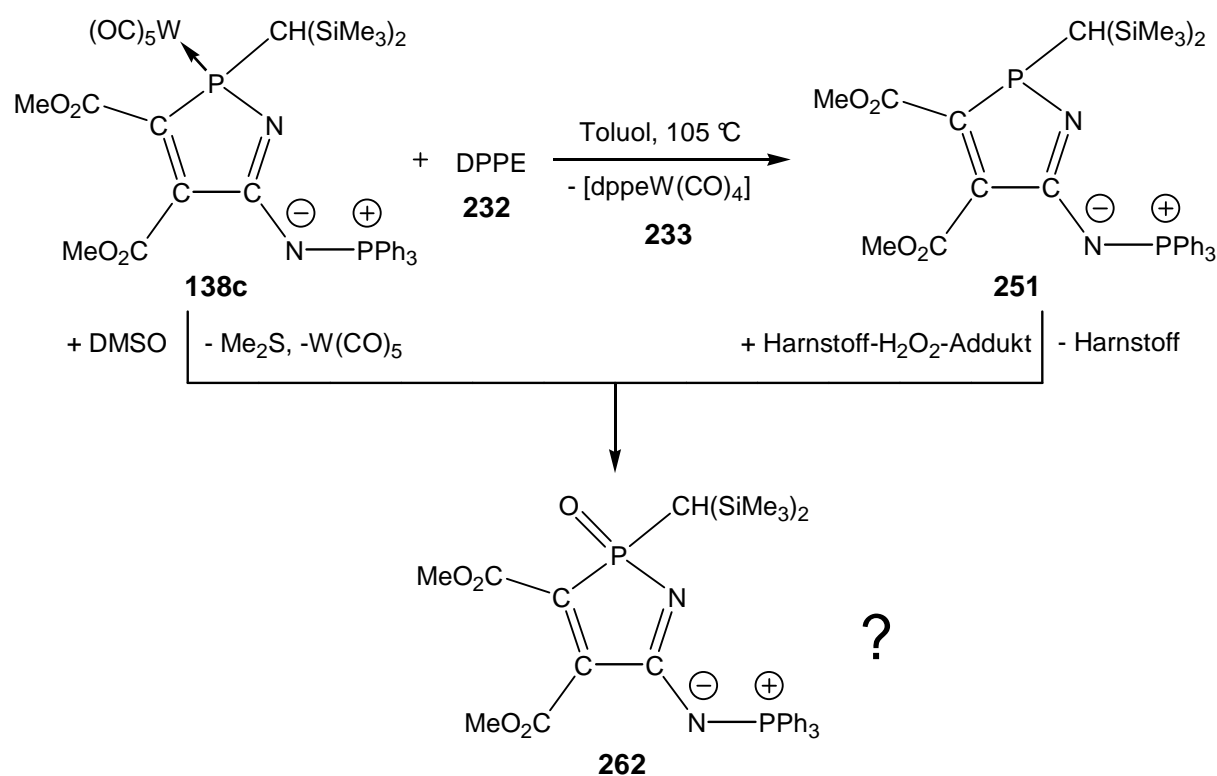
¹ T. Imamoto, S.-I. Kikuchi, T. Miura, Y. Wada, *Org. Lett.* **2001**, 3, 87.

² H. Wilkens, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Braunschweig.

³ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Tetrahedron* **2000**, 56, 21.

von Reaktionslösung des 2*H*-1,2-Azaphosphols **251** mit 35prozentiger Wasserstoffperoxid-Lösung konnte keine Bildung des angestrebten *P*-Oxidationsproduktes festgestellt werden, da die Reaktion unselektiv verlief.

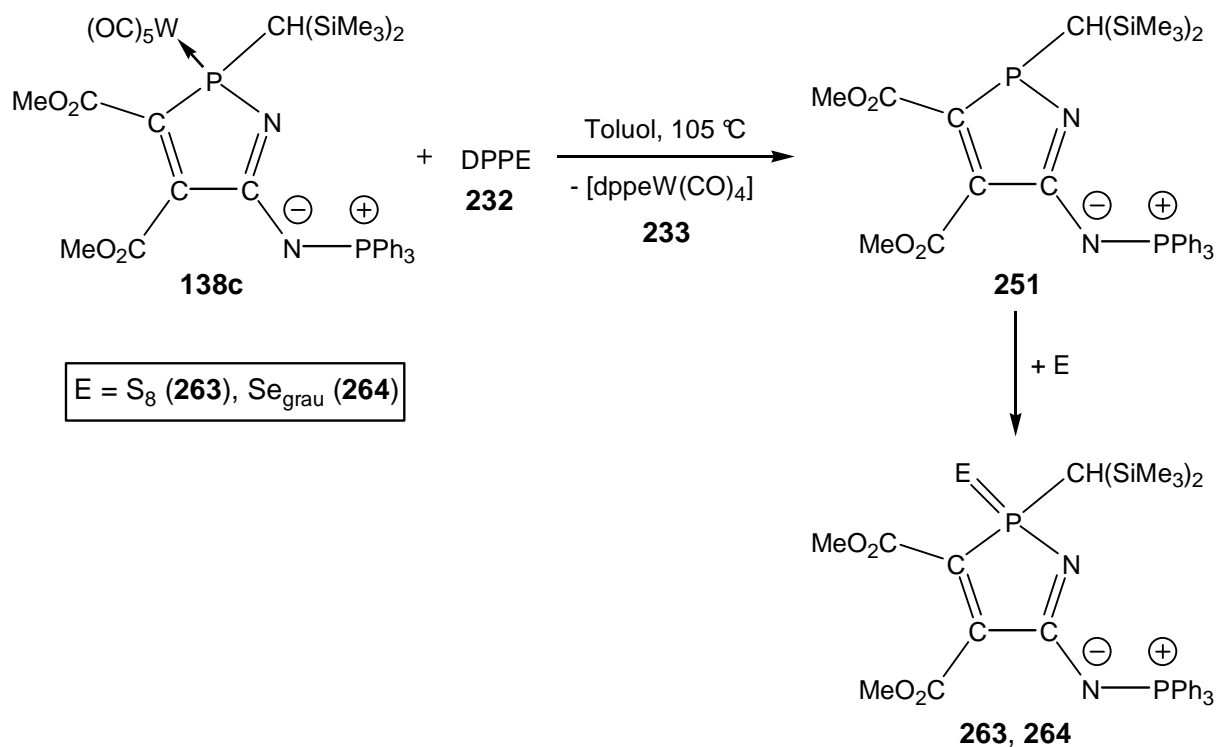
Erfolgreicher verliefen hingegen die Versuche, **251** mit dem Harnstoff-Wasserstoffperoxid-System umzusetzen. Hierbei entstand ein Produkt mit Resonanzen bei 60.1 und 19.2 ppm, wobei keine Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante mehr festgestellt werden konnte. Die Umsetzung war jedoch nicht vollständig obwohl Harnstoff-Wasserstoffperoxid im Überschuss hinzugegeben wurde, wurde Komplex **251** nur zu etwa 50 % umgesetzt. Durch Erwärmen oder längeres Stehen lassen, wurde die Reaktion unselektiv, so dass keine Produkte isoliert werden konnten (Schema 78). Erhitzte man den 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplex **138c** in reinem DMSO über 15 Stunden bei 90 °C, so erhielt man selektiv ein Produkt mit Resonanzen bei 55.0 und 21.9 ppm ohne Phosphor-Wolfram-Kopplung. Probleme gab es jedoch bei dem Reinigungsversuch, da sich Verbindung **262** während der Chromatographie zersetzte. Die Reaktionslösung roch stark nach Dimethylsulfid, so dass von einer Übertragung des Sauerstoffs und Verlust des Wolframpentacarbonylfragments ausgegangen werden kann (Schema 78).



Schema 78: Oxidation von Komplex **138c** und **251** mit Sauerstoffübertragenden Reagenzien.

Wesentlich selektiver verliefen die Umsetzungen von **251** mit elementarem Schwefel oder grauem Selen.

Die Isolierung des 2*H*-1,2-Azaphosphol-*P*-Sulfids **263** und *P*-Selenids **264** gelang mittels Säulenchromatographie ohne Probleme (Schema 79).

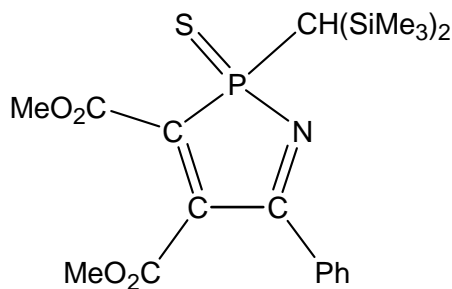
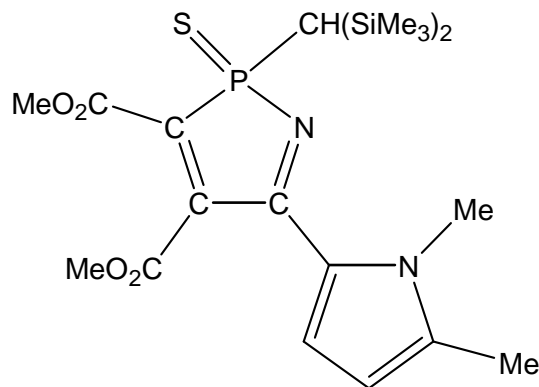


Schema 79: Synthese von **263** und **264** durch Eintopfreaktion von **159c** mit DPPE und Schwefel oder Selen.

Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten des *P*-Sulfids **263** und *P*-Selenids **264** mit den Verbindungen **261**¹ und **265** ist in Tabelle 26 gezeigt.

¹ R. Streubel, H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, *Tetrahedron* **2000**, 56, 21.

Tabelle 26: Vergleich ausgewählter NMR-Daten der 2*H*-1,2-Azaphosphol-*P*-sulfide und -*P*-selenide **263-265** und **261**, Protonen entkoppelte Spektren, gemessen in CDCl₃.

**261****265**

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1\text{J}_{\text{SeP}}$) [ppm, Hz]	$\delta^{31}\text{P}$ PPh_3 [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1\text{J}_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) PCC [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) PNC [ppm, Hz]
261	101.0	--	151.0 (53.1)	161.3 (13.8)	167.7
263	90.3 (s)	20.6	145.3 (50.4, 3.1)	147.8 (27.1)	153.3 (11.7, 2.5)
265	100.1	--	145.1 (34.3)	142.5	159.3 (8.6)
264	75.3 (723.5)	20.7	136.0 (40.1)	146.3 (15.9)	162.0 (12.0, 2.4)

* $^4\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung, ** $^3\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung

Bemerkenswert ist hierbei vor allem die hohe Phosphor-Selen-Kopplungskonstante, die auf einen hohen Doppelbindungsanteil hindeutet; ansonsten sind bei **263** und **264** kaum Unterschiede festzustellen. Die deutliche Tieffeldverschiebung der Verbindungen **261** und **265** überraschen zuerst, zeigen jedoch sehr schön den deutlichen elektronischen Einfluss des stark donierenden Stickstoff-Substituenten in 5-Position. Von Verbindung **263** konnte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 36).

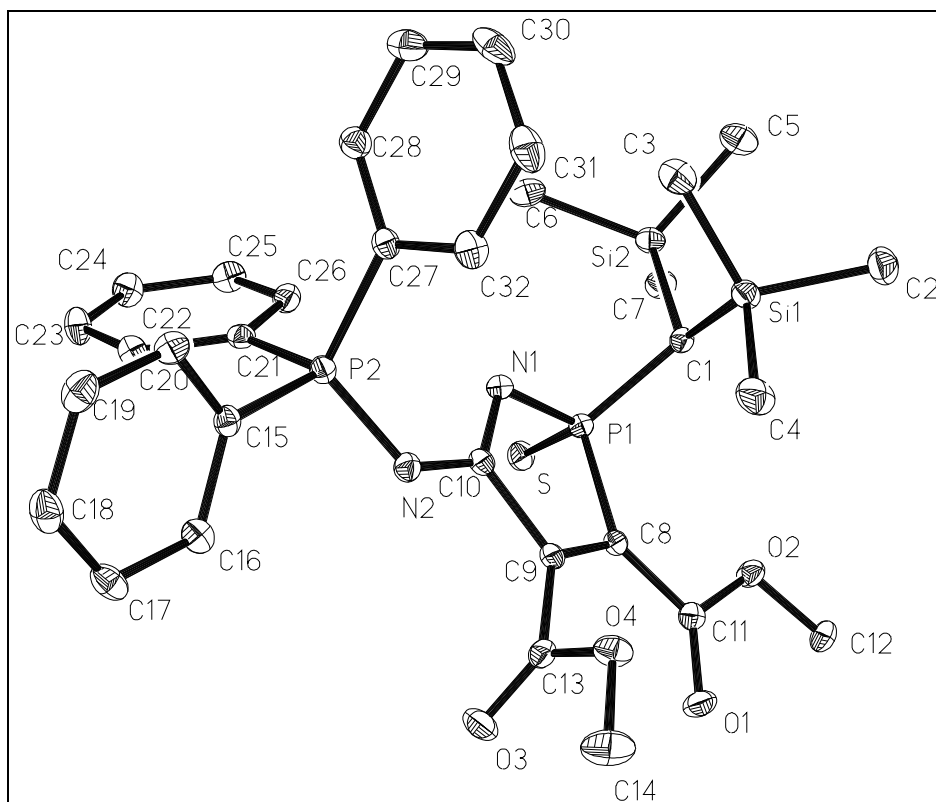


Abbildung 36: Molekülstruktur des Komplexes **263** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Die Länge der P1-S Bindung liegt in einem Bereich, der auch für Phosphol-*P*-sulfide üblich ist¹ (194.5(1) pm für Verbindung **266**, Abbildung 37).

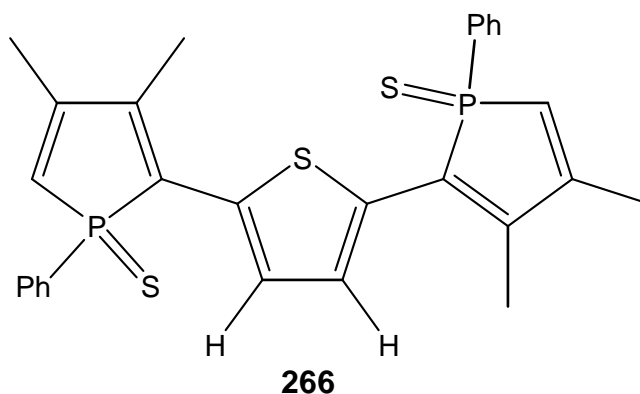


Abbildung 37: Phosphol-*P*-Sulfid **266**.

Der Bindungsabstand P1-C1 liegt bei 179.7(2) pm. Diese Bindungsweite könnte ebenfalls aus sterischen Gründen erfolgt sein, sie fällt aber nicht ganz so stark aus wie dies bei den

¹ F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275.

sterisch anspruchsvolleren Wolframkomplexen¹ der Fall ist. Die P1-N1-Bindung zeigt mit 1.6750(19) pm eine Verlängerung gegenüber dem Standardwert² von 165.2 pm für derartige Bindungssituationen, was ebenfalls auf die sterische Situation im Fünfring zurückzuführen ist. Die sehr lange P1-C8 Bindung (1.826(2) pm) kann in diesen Fällen durch die anspruchsvolle Substitution am Kohlenstoff und damit einhergehender Beeinflussung der Reste am Kohlenstoff und Phosphor untereinander begründet werden.

Die restlichen Bindungen innerhalb des Fünfringes weisen keine Besonderheiten auf. Der Bindungsabstand N1-C10 mit 1.314(3) pm liegt sehr nahe an der des oben erwähnten 2*H*-1,2-Azaphosphol-*P*-sulfid-Derivats (130.0(2) pm). Die C8-C9 und C9-C10-Bindung (132.7(3) pm bzw. 151.4(3) pm) im Ring stimmen ebenfalls gut mit den bekannten Werten (134.0(2) pm bzw. 151.5(2) pm) überein.

Der Fünfring ist nicht planar, die größte Abweichung liegt am C8. Betrachtet man den Winkel P1-C8-C11, so stellt man fest, dass er mit 128.07(17)° der größte Bindungswinkel im Ringgerüst ist. Der Fünfring hat einen deutlichen Trend zu einer Briefumschlag Konformation, wobei die Atome P1-N1-C10-C9 eine Ebene bilden (Torsionswinkel zwischen 8.6°).

Die Bindungslänge C10-N2 liegt mit 1.338(3) pm im Bereich der üblichen Literaturwerte.² Der Torsionswinkel N1-C10-N2-P2 liegt bei -0.4°. Dies deutet auf eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung zwischen dem Ringsystem und dem Substituenten hin. Die NPh₃-Gruppe nimmt eine *s*-cis-Konfiguration bezüglich der C10-N2 Bindung ein.

3.4.4 Versuche zur reduktiven Bindungsspaltung der exocyclischen P,C-Bindung verschiedener 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe

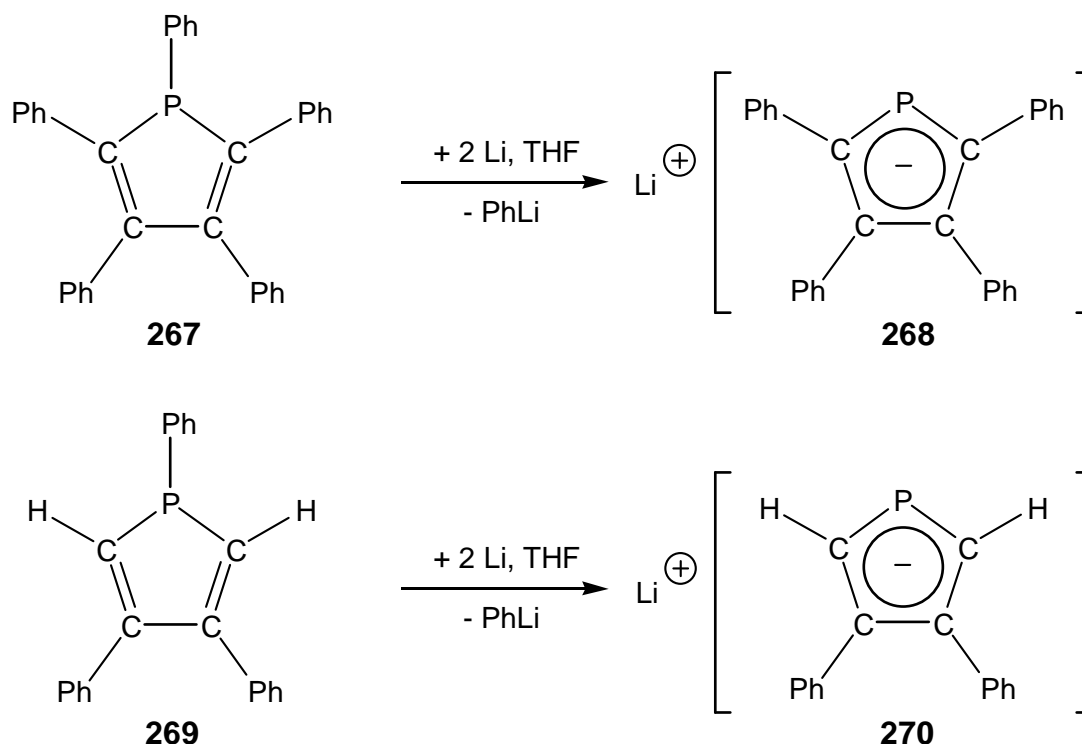
3.4.4.1 Reaktion des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexes 198 mit den Alkalimetalle Li, Na, und K

Die Umsetzung von *P*-Phenyl-substituierten 1*H*-Phospholen mit Alkalimetallen ist eine lange bekannte Methode zur Darstellung von Phospholylen. Sie wurde erstmals von Braye et al. entdeckt (Schema 80).³

¹ Siehe Kapitel 3.2.

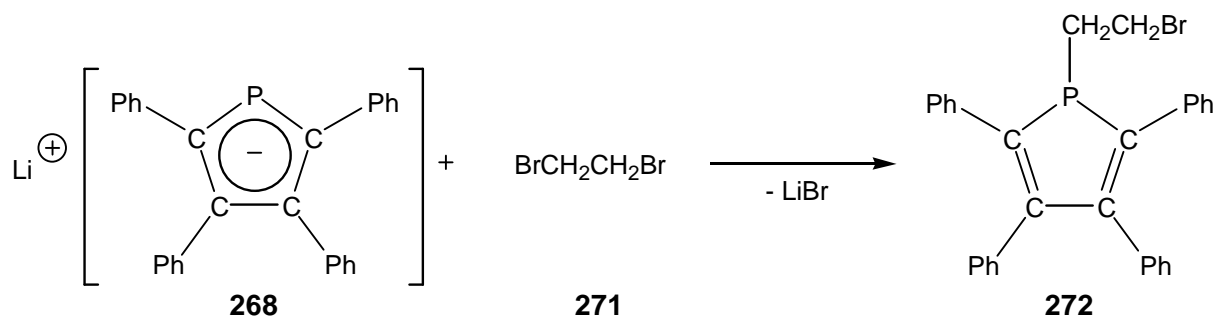
² F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1.

³ E. H. Braye, I. Caplier, R. Saussez, *Tetrahedron* **1971**, 27, 5523.

Schema 80: Erstmalige Darstellung von Phospholylen.¹

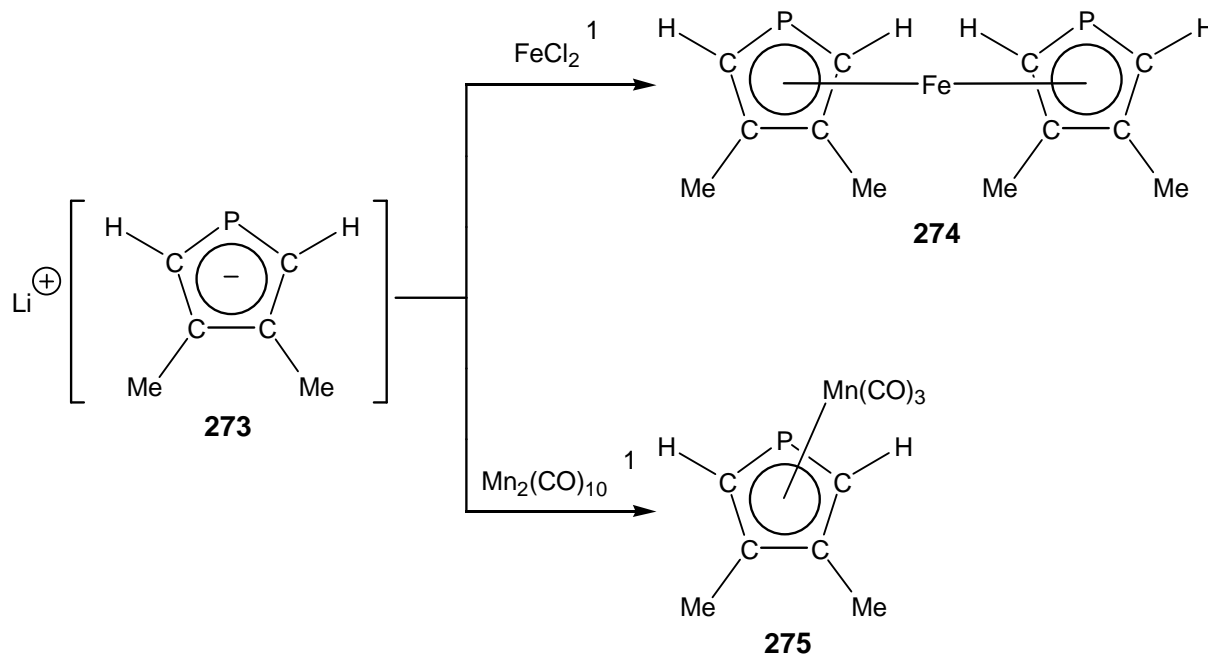
Braye setzte Pentaphenyl-1H-phosphol **267** und 1,2,5-Triphenyl-1H-phosphol **269** in Tetrahydrofuran oder DME mit Lithium um, und erhielt in nahezu quantitativer Ausbeute die korrespondierenden Phospholide **268** und **270**.

Die Darstellung dieser Anionen eröffnete dem Forschungsgebiet der Phosphol- bzw. genauer der Phospholyl-Chemie eine Vielzahl neuer Möglichkeiten. So konnten z.B. durch Umsetzung dieser Anionen mit Organylhalogeniden neue 1H-Phosphole aufgebaut werden (Schema 81).¹

Schema 81: Umsetzung des Phospholyls **268** mit C₂H₂Br₂ (**271**).¹

¹ E. H. Braye, I. Caplier, R. Saussez, *Tetrahedron* **1971**, 27, 5523.

Auch die Koordinationschemie dieser heterocyclischen Ringsysteme fand durch diese Entdeckung einen raschen Fortschritt, wobei hier nur einige wichtige Beispiele aufgeführt werden sollen (Schema 82).^{1,2,3,4,5}



Schema 82: Beispiele für Phospholyl-Komplexe.²

Die in dieser Arbeit vorgestellte (siehe Kapitel 3.3) erstmalige Darstellung von *P*-funktionelle 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen eröffnete die Möglichkeit zu untersuchen, in wie weit die Chemie der 2*H*-Phosphole bzw. Phospholide auf die 2*H*-1,2-Azaphosphole übertragen werden kann. Im folgenden wird zunächst die Umsetzung von **198** mit Alkalimetallen vorgestellt. Dann soll auf die reduktive Spaltung mittels *K**t*BuO an den Komplexen **199** und **200** eingegangen werden.

Die Umsetzung des Komplexes **198** mit Kalium in Tetrahydrofuran bei 25 °C verlief unter Bildung von zwei Hauptprodukten nach zwei Stunden; diese zeigten zwei AB-Systeme bei 62.9 (keine J_{WP} -Kopplung zu beobachten) und 19.2 ppm sowie bei 69.4 ($^1J_{WP} = 252.8$ Hz) und 20.8 ppm. Ließ man die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen, so bildet sich ein System mit breiten Signalen bei 59.9 und 19.4 ppm, wobei jedoch keine J_{WP} -Kopplung beobachtet wurde. Die Zugabe von Methyljodid, nach Entfernung des Kaliums,

¹ F. Mathey, *Organometallic Synthesis* **1986**, 3, 259.

² F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3537.

³ G. de Lauzon, F. Mathey, M. Simalty, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 156, 129.

⁴ K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy* **1998**, Wiley, Chichester, S. 227.

⁵ F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 137, 1.

lieferte eine unselektive Reaktion mehrere Produkte. Hiervon sind drei Hauptprodukte mit Resonanzen der A-Teile bei 57.7, 79.5 und 94.5 ppm; die B-Teile konnten aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses und der Vielzahl der Signale im Bereich von 15-23 ppm nicht zugeordnet werden.

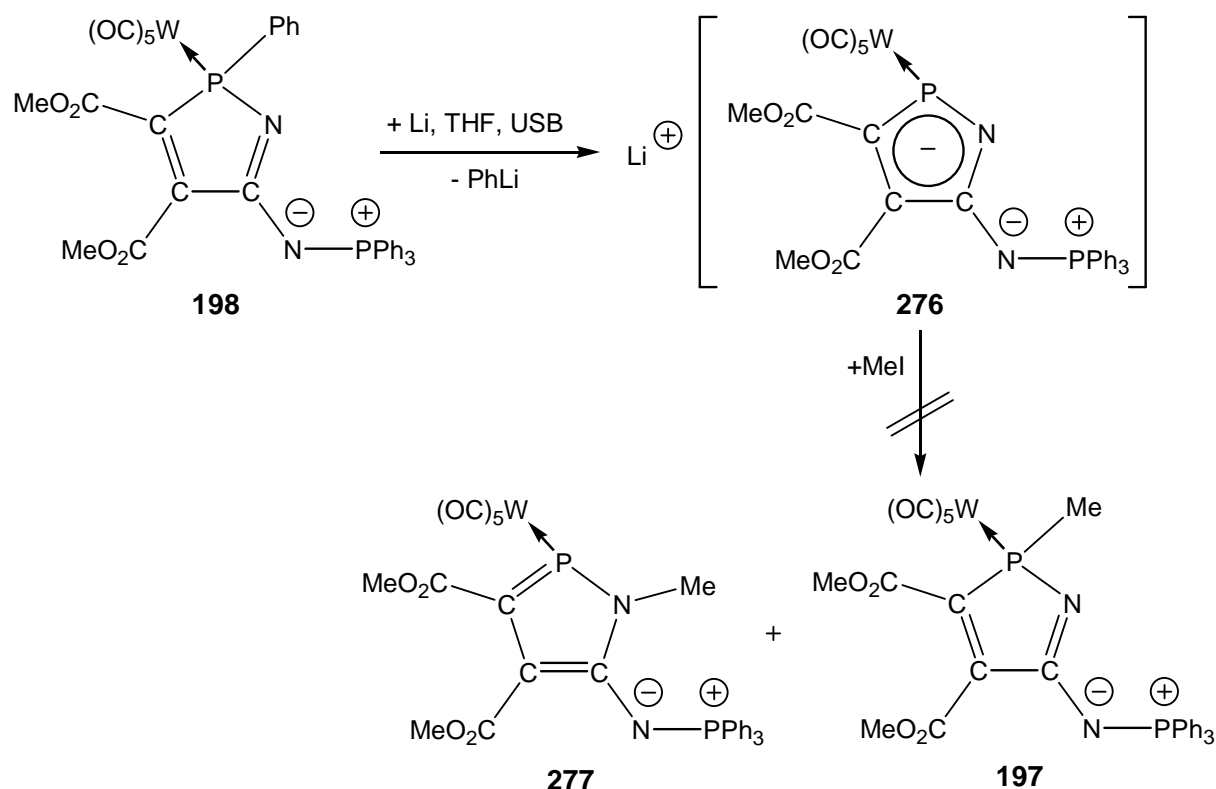
Auch die Reaktion von Komplex **198** mit Natrium verlief nicht selektiv. Gab man ca. 4 Äquivalente Natrium bei Raumtemperatur zu Komplex **198** und rührte langsam 10 Minuten im Ultraschallbad, so konnten nach zwei Stunden bei Raumtemperatur eine Vielzahl von Produkten im Bereich 60-80 ppm und 15-25 ppm beobachtet werden. Lässt man die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur rühren, so bildeten sich scheinbar zwei Hauptprodukte heraus, eines bei 79.9 ($^1J_{WP} = 251.0$ Hz) und 19.7 ppm sowie eines bei 64.3 und 22.6 ppm. Bei dem ersten Hauptprodukt handelt es sich jedoch um das Edukt (Bestätigung durch Zugabe einer authentischen Probe). Versetzte man diese Reaktionslösung mit Methyljodid, so konnten mehrere Nebenprodukte und nur noch ein Hauptprodukt, nämlich Komplex **197** beobachtet werden.

Erst bei der Umsetzung von **198** mit Lithium verlief die reduktive Spaltung der exocyclischen P,C-Bindung selektiver. Versetzte man eine THF-Lösung von Komplex **198** mit ca. vier Äquivalenten Lithium und rührte diese zwei Stunden im Ultraschallbad bei Raumtemperatur, und anschließend noch 80 Stunden, so wurde eine vollständige Umsetzung des Eduktes beobachtet. Die Lösung verfärbte sich von gelb nach dunkelrot und es entstanden zwei Produkte, eines mit Resonanzen bei 67.9 und 26.1 ppm und ein Nebenprodukt (ca. 5 %, 67.0 und 25.3 ppm). Das Hauptprodukt mit Resonanzen von 67.9 ppm war bei Raumtemperatur nur ein sehr breites Singulett, so dass keine Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante beobachtet werden konnte. Eine Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Messung bei -70 °C ergab als Kopplungskonstante 256.4 Hz, welche somit etwas größer als die des Eduktes ist. Im Vergleich zu den Daten von Phospholyl-Wolframkomplexen waren diese Daten überraschend, insofern als das im Fall von Phospholyl-Wolframkomplexen eine Tieffeld-Verschiebung der Resonanz zu erwarten gewesen wäre. Zweitens sollte die Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante von Phospholyl-Komplexen im Vergleich zu denen der Phosphol-Wolframkomplexe signifikant kleiner sein.¹

Gab man Methyljodid bei Raumtemperatur zu der Reaktionslösung, so änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach gelb und die Bildung eines Feststoffes wurde beobachtet. Es

¹ S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 826.

entstanden zwei neue Produkte, eines mit ^{31}P -Resonanzen bei 84.2 ($^1J_{\text{WP}} = 266.4$ Hz) und 18.2 ppm (ca. 90 %) und eines mit Resonanzen bei 82.1 und 19.2 ppm (ca. 10 %). Eine Trennung dieser Produkte mittels Tieftemperatursäulen-Chromatographie gelang nicht. Aufgrund der Ähnlichkeiten der ^{31}P -NMR-Daten wäre eventuell die Bildung des *N*-methylierten (**277**) und des *P*-methylierten-Komplexes (**197**) denkbar gewesen (Schema 83).

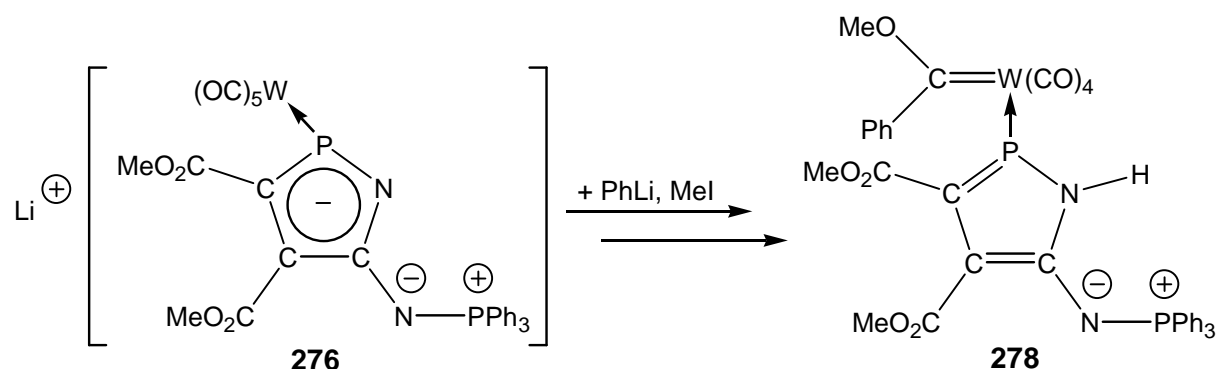


Schema 83: Umsetzung von **198** mit Li und anschließender Methylierung mit MeI.

Bei der Auswertung der analytischen Daten wurde jedoch schnell klar, dass es sich nicht um eines der methylierten Produkte **197** oder **277** handelte. Beide Produkte sollten eine Masse von m/z 814 Einheiten haben. Aus den Massenspektren, positives und negatives DCI, war jedoch ersichtlich, dass das Molekülion eine Masse von m/z 892 besitzt.

Im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der Phenyl-Gruppen eindeutig zuzuordnen, so dass auch dieses Strukturelement vorhanden ist. Eine weitere Bestätigung für den Erhalt eines Carbonylfragments sind die CO-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum, welche im typischen Bereich liegen (200.8 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 24.5$ Hz) und 197.0 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz) wobei andere CO-Signale nicht beobachtet werden konnten. Ebenfalls konnten die Signale der 2H-1,2-Azaphosphol-Ringkohlenstoffe im ^{13}C -NMR-Spektrum identifiziert werden (Tabelle 27). Aus diesen Daten lässt sich auf eine primäre Reaktion einer Carbonylgruppe mit den gebildeten Phenyllithium schließen, so dass die anschließende Methylierung einen

Methoxycarben-Komplex ergab, woher jedoch das Proton stammt, welches an das Stickstoffatom des 2*H*-1,2-Azaphosphols gebunden ist, konnte nicht geklärt werden (Schema 84). Die NMR-spektroskopischen- und massenspektrometrischen Daten sind mit diesem Strukturvorschlag in Einklang zu bringen, wie z.B. die Signale der exocyclischen Gruppen, die durch Vergleich der Daten mit denen des Komplexes **198** zugeordnet werden konnten (Tabelle 28).



Schema 84: Möglicher Bildungsweg des Komplexes **278**.

Tabelle 27: Übersicht der NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **277** oder **278**, Protonen entkoppelte Spektren.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1\text{J}_{\text{WP}}$) <i>PW</i> [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1\text{J}_{\text{PC}}$) <i>PCC</i> [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) <i>PCC</i> [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) <i>PNC</i> [ppm, Hz]
278	84.2 (266.4), 18.2	175.7 (6.3)	147.0 (35.4)	169.5 (5.4, 1.8)
198	81.6 (253.1), 20.9	150.0 (6.7)	148.2 (26.1)	169.1 (5.8)

Nur die relativ große Abweichung der Verschiebung für den C³-Kohlenstoff fällt aus dem Rahmen, dies könnte auf eine veränderte Situation innerhalb des Ringes hindeuten, wie sie eventuell bei einem 1*H*-Azaphosphol-Komplex anzutreffen wäre.

Tabelle 28: Übersicht der NMR-spektroskopischen Daten der exocyclischen Gruppen der Verbindungen **278**, Protonen entkoppelte Spektren.

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) CO ₂ Me [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^3\text{J}_{\text{PC}}$) CO ₂ Me [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^1\text{J}_{\text{PC}}$) ipso-Ph [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^2\text{J}_{\text{PC}}$) ortho-Ph [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^3\text{J}_{\text{PC}}$) meta-Ph [ppm, Hz]	$\delta^{13}\text{C}$ ($^4\text{J}_{\text{PC}}$) para-Ph [ppm, Hz]
278	175.8 (8.4, 5.2*)	173.5 (11.6)	127.5 (100.5)	133.4 (9.9)	128.7 (12.5)	132.4 (2.9)
198	162.0 (14.8)	165.5 (16.2)	126.8 (100.6)	128.0 (10.3)	128.8 (12.6)	130.2 (--)

	* ⁴ J _{PC} -Kopplung	
--	--	--

Dieser Strukturvorschlag würde auch erklären, weshalb die Zugabe von *tert.*-Butylchlorid oder Aluminiumtrichlorid keine Erhöhung der Selektivität, durch Zersetzung des Phenyllithiums, brachte, da das Phenyllithium in der Reaktion verbraucht wurde, konnte die Zugabe keine erhöhte Selektivität bewirken. Besonders die Reaktion mit Aluminiumtrichlorid war kompliziert, da auch bereits das Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten System **138c** mit dem Aluminiumtrichlorid reagierte. Es entstand ein Hauptprodukt bei einer Resonanz von 49.6 ($^1J_{WP} = 265.8$ Hz) und -19.6 ppm.

Es wurde weiterhin versucht, durch Reaktion von Cp*- und Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen mit Lithium die Spaltung der Phosphor-Cp*-Bindung zu erreichen. Dies sollte vorteilhaft sein, da Cp*Li eine gute Abgangsgruppe darstellt.

Die Reaktion mit dem Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **138c** und Natrium in Tetrahydrofuran verlief ohne vorherige Aktivierung im Ultraschallbad sehr unselektiv. Über Nacht erhielt man ein Hauptprodukt (ca. 80 %, 73.8 ($^1J_{WP} = 272.6$ Hz) und 17.9 ppm). Durch Umsetzung dieses vermeintlichen 1,2-Azaphospholyl-Komplexes mit Methyljodid erhielt man ebenfalls in etwa 80 %iger Umsetzung ein Hauptprodukt bei 85.4 ($^1J_{WP} = 271.3$ Hz) und 13.3 ppm. Bei diesem Produkt könnte es sich nicht um den *P*-methylierten Komplex handeln, da dieser synthetisiert wurde und die Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante für diesen Fall zu groß war. Es fällt aber die Ähnlichkeit der Phosphor-Daten zu denen des Produktes aus der Umsetzung des Komplexes **198** mit Lithium auf, so dass man hier ebenfalls auf den gleichen unbekannten Komplex **277** oder **278** schließen kann. Da keine weiteren NMR-Daten vorlagen, konnte dieses Problem nicht weiter verfolgt werden.

Überraschenderweise konnte ein ähnlicher Reaktionsverlauf von **138c** mit Lithium nicht wiederholt werden. Das Edukt **138c** war auch nach 10 Tagen noch nicht vollständig umgesetzt. Es entstand nur ein Produkt mit einer ^{31}P -NMR-Resonanz bei 111.3 ($^1J_{WP} = 268.0$ Hz) und 12.4 ppm. Die Umsetzung dieses Reaktionsgemisches mit Methyljodid brachte keine Veränderung.

Einen anderen Reaktionsverlauf nahm die Umsetzung des Cp*-substituierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **150** mit Lithium bei Raumtemperatur und 20minütiger Ultraschallbad Aktivierung. Man erhielt so in einer recht unselektiven Reaktion

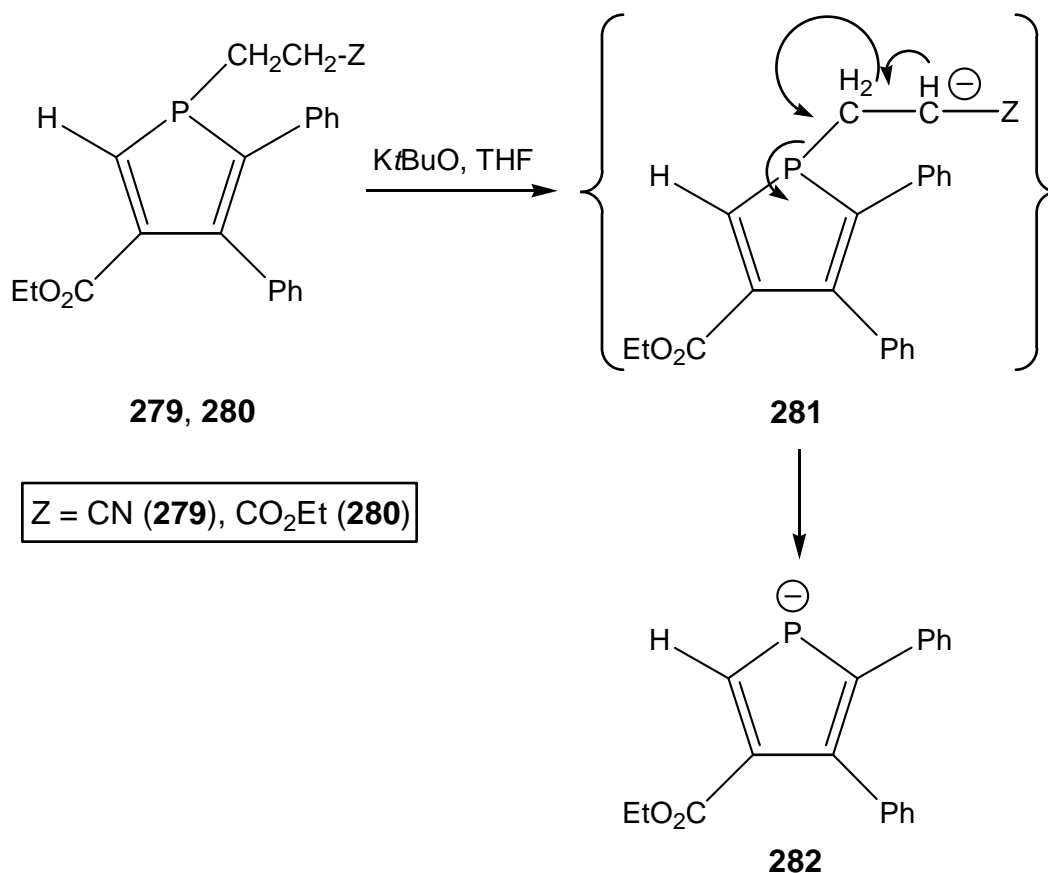
ein Hauptprodukt (ca. 60 %) bei 140.1 ($^1J_{\text{WP}} = 251.4 \text{ Hz}$) und 23.5 ppm. Da die Reaktion unselektiv verlief, wurde keine weitere Umsetzung mit Methyljodid vorgenommen.

Festzuhalten bleibt, dass eine Reaktion mit Alkalimetallen stattfindet. Die relativ selektiven Umsetzungen von Komplex **198** mit Lithium und Komplex **138c** mit Natrium weisen starke Ähnlichkeiten auf, so dass vermutet werden kann, dass hier dasselbe Anion aber mit anderem Metallion als Gegenkation entstanden war.

3.4.4.2 Reaktion von Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen mit Kalium-*tert.*-butanolat oder Lithiumdiisopropylamin

3.4.4.2.1 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex

Durch die Synthese von *P*-funktionalen 1*H*-Phospholen wurden erstmals die Darstellung von Phospholiden ermöglicht. Die Spaltung der exocyclischen P,C-Bindung unter milden Bedingungen wurde unter Verwendung von funktionalisierten Phospholen und Umsetzung dieser mit Kalium-*tert.*-butanolat erreicht (Schema 85).¹

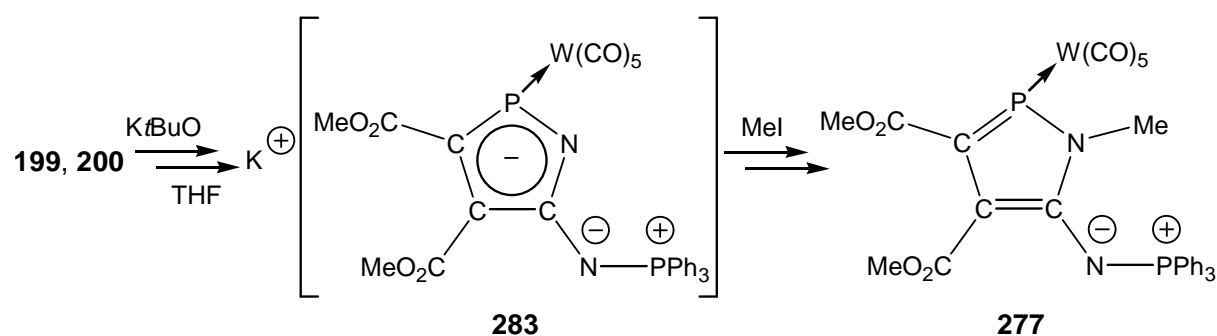


Schema 85: Umsetzung der Phosphole **279** und **280** mit Kalium-*tert.*-butanolat.

¹ A. Espinosa Ferao, B. Deshamps, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 695.

Diese Umsetzung verlief ebenfalls erfolgreich, wenn der Phosphor noch an einen Übergangsmetallkomplex koordiniert ist, z.B. im Fall von 1,2-Diphosphinin-Komplexen.¹

Um diese Methode auch für die Spaltung der exocyclischen P,C-Bindung von 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen zu testen, wurden die Komplexe **199** und **200** mit *Kt*BuO umgesetzt. Es konnte eine spontane Reaktion bei 0 °C unter Farbänderung (von gelb nach rot) beobachtet werden. Die ersten Versuche führten noch zu einem sehr unselektivem Reaktionsverlauf. Wiederholte man die Reaktion bei 0 °C, längerer Reaktionszeit (24 Stunden) und Erwärmung auf Raumtemperatur, so ändert sich der Reaktionsverlauf, was durch ³¹P-NMR-Kontrolle festgestellt werden konnte. In beiden Fällen wurde ein Hauptprodukt (ca. 75%) beobachtet, welches jeweils ein AB-System im ³¹P-NMR zeigte (**199**/*Kt*BuO: $\delta = 125.0$ und 19.7 und **200**/*Kt*BuO: $\delta = 127.9$ ($^4J_{PP} = 7.6$ Hz) und 15.4 ($^4J_{PP} = 6.7$ Hz)). Die Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante konnte im letzten Fall beobachtet werden und betrug $^1J_{WP} = 302.8$ Hz, was den Strukturvorschlag eines 1,2-Azaphospholyl-Wolframkomplexes insofern stützt, als in einem solchen Fall der Phosphor sp^2 -hybridisiert sein sollte. Der Frage, wo die negative Ladung lokalisiert ist ob am Stickstoff oder an einem anderen Zentrum, wurde versucht experimentell und theoretisch nachzugehen (Schema 86).



Schema 86: Umsetzung der Komplexe **199** und **200** mit *Kt*BuO und MeI.

Die ³¹P-NMR-Daten der Umsetzungen von **199** und **200** mit *Kt*BuO unterscheiden sich nur minimal voneinander und da es keine weiteren analytischen Daten gab, wurde zu diesem Zeitpunkt angenommen, dass es sich um dasselbe Produkt handelte. Eine sofortige Umsetzung der Reaktionslösung mit einem Überschuss an Methyljodid führte erneut zu einem Farbwechsel von rot nach dunkel-gelb und dem Ausfall eines farblosen Feststoffes. Die Bildung eines neuen Produktes wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch beobachtet. Die Verschiebung der Resonanz betrug im Falle des Systems **200**/*Kt*BuO/MeI: $\delta = 148.5$ (A-Teil,

¹ N. H. Tran Huy, Hélène Vong, F. Mathey, *Organometallics* **2002**, 21, 336.

$^1J_{WP} = 315.6$ Hz), wobei die Resonanzen des B-Teils aufgrund der Vielzahl der Signale im Bereich von 15 bis 20 ppm nicht zugeordnet werden konnten. Die Reaktion mit Methyljodid führte höchstwahrscheinlich zur *N*-Methylierung des Stickstoffes des vermeintlichen 1,2-Azaphospholyl-Komplexes **283** und einer Salzbildung (Kaliumjodid). Die NMR-Daten zeigten die selbe Tendenz, die auch schon bei den 1,3-Azaphospholylen bzw. den 1,3-Azaphospholyl-Wolframkomplexen beobachtet wurden war.^{1,2} Die Verbindung **277** konnte hier jedoch nicht isoliert werden, so dass nur ^{31}P -NMR-Daten zur Verfügung standen. Ein Versuch, die Reaktionslösung vor der Umsetzung mit Methyljodid massenspektrometrisch zu untersuchen (*pos.*-FAB) und somit einen Hinweis auf das Anion zu erhalten, misslang. Es konnte lediglich ein Produkt mit einer um 16 units höheren Masse detektiert werden, was für eine mit Sauerstoff oxidierte Spezies des 1,2-Azaphospholyl-Komplexes sprach.

Um ein wenig mehr Klarheit über die 1,2-Azaphospholye zu bekommen, wurden von Gerd von Frantzius³ ab-initio-Rechnungen zu folgenden Systemen durchgeführt:

Einmal das freie 1,2-Azaphospholyl **B** und dann jeweils zwei Isomere des Typs $[\text{LiC}_3\text{H}_3\text{NP}]$ **C**, **D** und $[\text{KC}_3\text{H}_3\text{NP}]$ **E**, **F**.

Zum Vergleich wurde der berechnete⁴ η^5 -Lithium-1,3-Azaphospholyl-Komplex **A** gewählt, welcher erstmals von Veszprémi et al. nach der HF Methode und MP2/6-311++G(2d,p) ab-initio-Rechnungen gerechnet wurde (Tabelle 29).

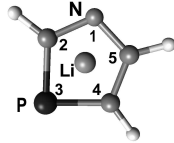
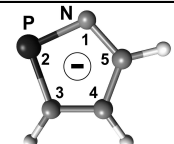
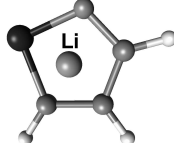
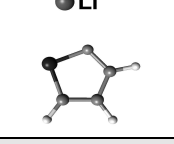
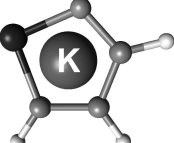
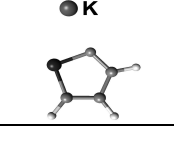
¹ A. Surana, S. Singh, R. K. Bansal, N. Peulecke, A. Spannenberg, J. Heinicke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 113.

² J. Heinicke, N. Gupta, S. Singh, A. Surana, O. Kühl, R. K. Bansal, K. Karaghiosoff, M. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2869.

³ G. v. Frantzius, *geplante Dissertation*, Universität Bonn.

⁴ T. Veszprémi, J. Mátrai, J. Heinicke, M. K. Kindermann, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, 538, 189.

Tabelle 29: Ab-initio-Geometrien (Bindungslängen), relative Energien und NICS Werte der Lithium- und Kalium- 1,2-Azaphospholyl-Komplexe

			Bindungslänge [Å]										NICS		Rel.E.
	LiC ₃ H ₃ NP		Li-N	Li-P	Li-C2	Li-C4	Li-C5	N-C2	N-C5	P-C2	C4-C5	P-C4	MP2 ^[c]	SCF ^[d]	[kJ/mol]
A		[a] [b]	2.075 2.078	2.483 2.455	2.136 2.150	2.255 2.244	2.121 2.120	1.376 1.329	1.369 1.354	1.768 1.750	1.403 1.378	1.769 1.764	-14.34	-14.89	+14.04
								N-C5	P-C3	C4-C5	C3-C4				
B		[a] [b]						1.691 1.669	1.354 1.314	1.752 1.736	1.407 1.403	1.410 1.388	-12.13	-12.38	
C		[a] [b]	2.110 2.104	2.373 2.350	2.276 2.275	2.219 2.221	2.114 2.122	1.705 1.674	1.365 1.324	1.764 1.743	1.410 1.405	1.412 1.395	-14.03	-15.13	0.00
D		[a] [b]	1.825 1.796	2.490 2.587				1.719 1.692	1.360 1.326	1.733 1.710	1.394 1.385	1.406 1.393	-12.99	-13.42	+19.26
KC ₃ H ₃ NP								N-C5	P-C3	C4-C5	C3-C4				Rel.E.
E		[a] [b]	2.775 2.837	3.053 3.104	3.073 3.184	3.006 3.125	2.827 2.925	1.702 1.673	1.363 1.319	1.759 1.738	1.406 1.403	1.410 1.391	-12.21	-13.20	0.00
F		[a] [b]	2.528 2.563	3.054 3.098				1.712 1.686	1.361 1.318	1.737 1.720	1.398 1.395	1.405 1.386	-12.57	-12.86	+15.56

Die Verbindungen **C-F** haben Strukturen mit angeglichenen Bindungslängen und hohen NICS-Werten,^{1,2} welche ähnlich zu dem des Lithium 1,3-Azaphospholyl-Komplexes sind und im Bereich für aromatische Verbindungen liegen.³

Die NICS-Werte von **C** sind leicht erhöht im Vergleich zu denen von **A** und weiterhin besitzt **C** eine wesentlich niedrigere Energie als **A** (**A**: +14.04 [kJ/mol]) (Tabelle 29). Die Systeme **C** und **E** besitzen Strukturen in welchen das penta-hapto-gebundene Metallion leicht verschoben zur PNC(5)-Einheit liegt, was ebenfalls auf die höhere negative Ladung am Stickstoff hindeutet. Interessanterweise stimmt dies nicht mit den NBO-Werten⁴ von **C** und **E** (Tabelle 29) überein.

Tabelle 30: SCF-Mulliken-Ladungs-Verteilung.

Ladung	Verbindung							
	A		B	C	D		E	F
Li	+0.7	Li	-	+0.6	+0.4	K	+0.9	+0.9
N	-0.5	N	-0.5	-0.4	-0.1	N	-0.5	-0.5
P	-0.1	P	0.0	+0.2	+0.2	P	+0.1	+0.1
C2	-0.1	C3	-0.5	-0.4	-0.6	C3	-0.5	-0.6
C4	-0.2	C4	+0.1	-0.3	0.2	C4	0.0	+0.1
C5	-0.3	C5	-0.3	-0.2	-0.5	C5	-0.4	-0.4

Tabelle 31: SCF-NPA-Ladungs-Verteilung.

Ladung	Verbindung							
	A		B	C	D		E	F
Li	+0.92	Li	-	+0.91	+0.95	K	+0.97	+0.98
N	-0.65	N	-0.95	-0.97	-1.16	N	-0.98	-1.08
P	+0.39	P	+0.52	+0.61	+0.49	P	+0.56	+0.45
C2	-0.43	C3	-0.66	-0.69	-0.58	C3	-0.67	-0.59
C4	-0.72	C4	-0.39	-0.40	-0.32	C4	-0.39	-0.34
C5	-0.10	C5	+0.01	-0.07	+0.06	C5	-0.04	+0.04

Die Entfernung des Punktes der NICS-Berechnung (näherungsweise die Ringmitte) zum Metallkation betrug im Fall von Lithium 180 pm (**A** und **C**) und im Fall von Kalium 256 pm (**E**) (Tabelle 32).

¹ P. von Ragué Schleyer, Christoph Maerker, Alk Dransfeld, Haijun Jiao, Nicolaas J. R. van Eikema Hommes, J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 6317.

² P. von R. Schleyer et al. schlugen vor, dass die absolute isotrope Abschirmung am "nonweighted mean of the heavy atom coordinates" eines Heterocyclus als Maßeinheit für die Aromatizität des Ringes vor (Nucleus-Independent Chemical Shift). Die NICS Werte wurden mit GAUSSIAN 98 berechnet.

³ T. Veszprémi, J. Mátrai, J. Heinicke, M. K. Kindermann, J. Mol. Struct. (Theochem) **2001**, 538, 189.

⁴ A. E. Reed and F. Weinhold, J. Chem. Phys. **1983**, 78, 1736; 4066.

Tabelle 32: Ab-initio-Geometrien (Bindungswinkel, Dihedralwinkel) von Lithium- und Kalium- 1,2-Azaphospholyl-Komplexen

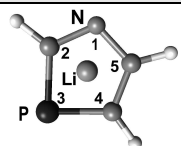
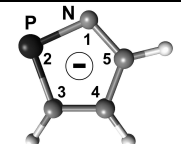
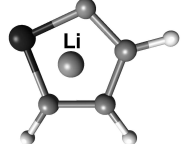
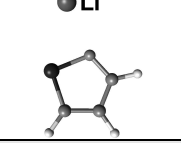
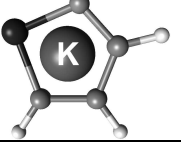
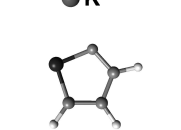
[a]: rMP2(fc)

[b]: rHF

[c]: GIAO-rMP2//rMP2(fc)/6-311++g(2d,p)

[d]: GIAO-SCF//rMP2(fc)/6-311++g(2d,p), Basissatz

[a-b]: 6311++g(2d,p) für alle Atome. Alle Geometrien wurden mit GAUSSIAN 98 als Minima frequenzcharakterisiert;. Energien sind nullpunktskorrigiert (Summe der elektronischen und Nullpunktsenergien).

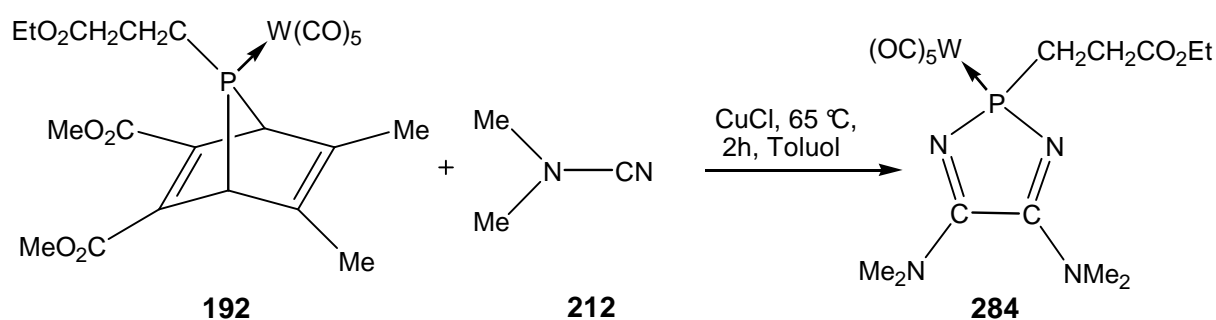
Verbindung			Bindungslänge [Å]					Dihedralwinkel [deg]			
	LiC ₃ H ₃ NP		C2PC4	C2NC5	NC5C4	PC4C5	PC2N	C5NC2P	NC5C4P	NC2PLi	C5C4PLi
A		[a]	86.95	109.34	115.86	111.24	116.53	0.40	3.33	58.79	-56.57
		[b]	87.10	110.37	115.97	110.38	116.11	1.74	3.04	58.33	-57.26
			NPC3	PNC5	NC5C4	C3C4C5	PC3C4	C4C5NP	C5C4C3P	C4C3PLi	C5NPLi
B		[a]	94.30	109.15	117.30	110.52	108.73	-0.03	0.01		
		[b]	93.68	110.23	117.06	110.25	108.79	-0.03	0.01		
C		[a]	92.47	110.86	115.80	110.73	109.91	-4.31	2.21	-58.56	63.40
		[b]	92.36	111.78	115.72	110.26	109.69	-4.45	1.15	-58.77	64.27
D		[a]	93.28	109.94	115.25	112.35	109.18	-0.01	-0.06	0.64	-179.51
		[b]	93.17	110.33	115.73	111.42	109.35	0.02	-0.03	0.58	-179.48
KC ₃ H ₃ NP			NPC3	PNC5	NC5C4	C3C4C5	PC3C4	C4C5NP	C5C4C3P	C4C3PK	C5NPK
E		[a]	93.28	110.03	116.36	110.85	109.32	-3.35	2.08	-65.41	74.20
		[b]	93.07	110.84	116.48	110.26	109.24	-3.37	1.07	-65.89	76.91
F		[a]	94.01	109.14	116.11	111.93	108.82	0.01	-0.03	0.87	-178.49
		[b]	93.68	109.84	116.45	111.13	108.90	0.01	-0.02	0.74	-178.81

Des Weiteren ist darauf hinzuweisen, dass die Strukturen **A**, **C** und **E** eine Briefumschlag-Konformation besitzen, wobei der Phosphor den höchsten Punkt bildet und das Lithium dem Phosphor gegenüber steht (Tabelle 32).

Trotz dieser sterischen Situation besitzen **A**, **C** und **E** höhere NICS Werte als **B**, welches fast planar ist (Tabelle 32). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Goldfuss und Schleyer¹, wo die Zunahme der Pyramidalität eines Heteroatoms in metallierten Fünfring-Systemen eine Abnahme der Aromatizität bewirkt.

3.4.4.2.2 1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex

Aus der Tatsache, dass die Reaktionen die zur Darstellung von 1,2-Azaphospholyl-Wolframkomplexen führen sollten, unselektiv verliefen, wurde deutlich, dass vermutlich eine Vielzahl von vorhandenen funktionellen Gruppen (Ester-, Ylidfunktion) diese Unselektivität hervorruft. Aus diesem Grund wurde versucht, einen monofunktionalisierten verwandten Phosphor-Stickstoff-Heterocyclus, einen 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex, zu synthetisieren. Nachfolgend sollte an diesem Komplex unter möglichst identischen Bedingungen die oben getroffenen Hypothesen zur exocyclischen P-C-Bindungsspaltung mit *K*tBuO überprüft, sowie die Methylierungsreaktionen weiter hinterfragt werden. Aufgrund der leichten Darstellbarkeit wurde daher beschlossen, den 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **284** zu synthetisieren, welcher nur über verhältnismäßig reaktionsträge Dimethylaminogruppen verfügt (Schema 87).



Schema 87: Darstellung des 1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexes **284**.

Die Darstellung erfolgte glatt durch Reaktion des 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **192** mit Dimethylecyanamid (**212**) in Toluol und in Gegenwart von Kupfer(I)chlorid bei 75 °C. Man erhielt so den 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Komplex **284** nach

¹ B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1997**, 16, 1543.

der Chromatographie in nahezu quantitativen Ausbeuten (90 %). Die Verbindung war vorher bereits von Mathey et al.¹ synthetisiert worden, aber ohne Kupfer(I)chlorid. Dies hatte zur Folge gehabt, dass eine Reihe von Nebenprodukten entstanden waren, wie z. B. der 1,4,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex und daher die Ausbeuten bei nur ca. 30 % gelegen hatten.

Ein Vergleich der ³¹P-NMR-spektroskopischen-Daten mit denen bekannter 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexe^{2,3} bestätigte die vorgeschlagene Konstitution (Tabelle 33). Auch die Zugabe einer authentischen Probe zur Lösung von Komplex **284** zeigte, dass es sich um diese Verbindung handelte.

Tabelle 33: ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische-Daten des Komplexes **284**.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{WP}}$) [ppm, Hz]
284	127.9 (268.2)
76	133.2 (264.3)

Des Weiteren wurde auch in den massenspektrometrischen Untersuchungen (EI) die Struktur des 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Komplexes **284** bestätigt.

Versetzte man eine THF-Lösung des Komplexes **284** mit *Kt*BuO, so stellte man fest, dass mehr als fünf Äquivalente *Kt*BuO benötigt wurden und/oder die Reaktionszeit im Vergleich zu den Phosphol-Komplexen verlängert werden musste (von 30 Minuten auf ca. 14 Stunden) um eine selektive Reaktion zu erreichen. Auch in diesem Fall wurde ein Farbumschlag der Lösung von gelb nach rot beobachtet. Es entstand nur ein Hauptprodukt mit einer ³¹P-NMR-Resonanz bei 117.5 ppm, und mit einer Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante von 172.2 Hz. Die Verkleinerung der Phosphor-Wolframkopplungskonstante ist hier vom Trend her in Einklang mit den Veränderungen im Fall des Wechsels 2*H*-Phosphol zu Phospholyl-Komplexen.

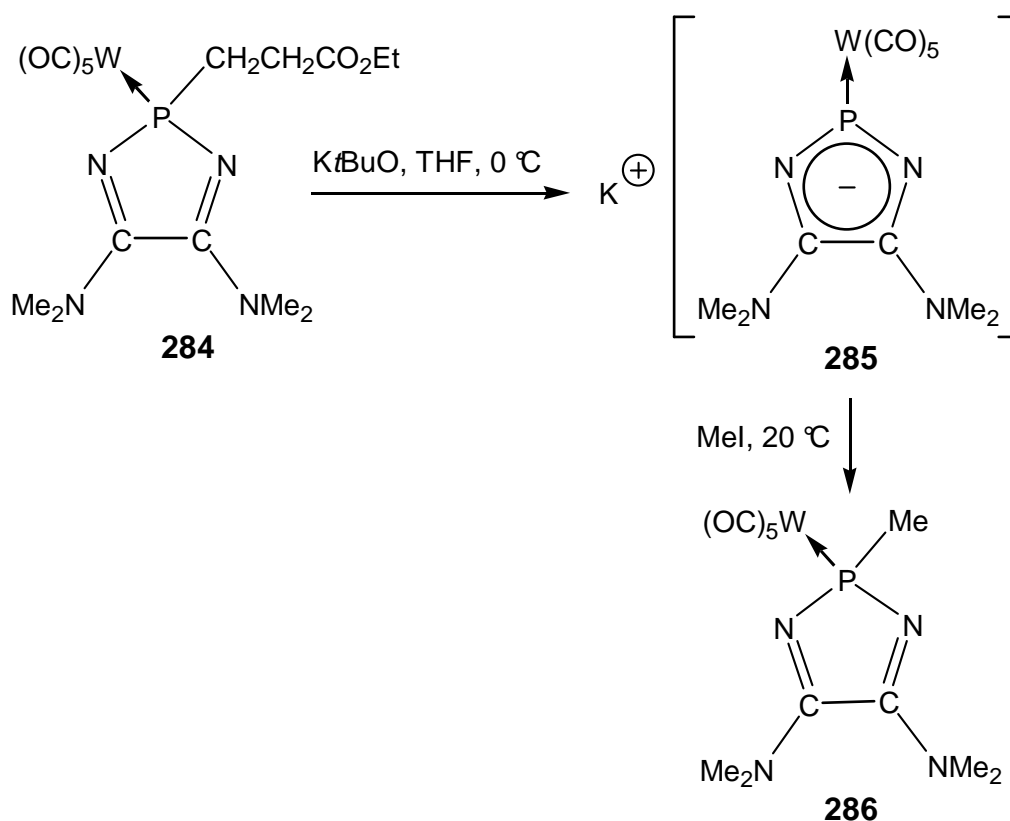
Die Reaktionslösung wurde massenspektrometrisch mit Methan als Matrix im negativen CI-Modus untersucht. Ein Gedanke war dabei, dass Nebenprodukte und Verunreinigungen leichter oder schwerer flüchtig sein könnten als das Anion. Tatsächlich konnte so auch das Anion detektiert werden; als Fragmentierungen wurden insbesondere die ersten beiden CO-Abspaltungen und die Abspaltung der Wolframpentacarbonylgruppe beobachtet.

¹ F. Mathey, N. H. Tran Huy, *unveröffentlichte Ergebnisse*.

² H. Wilkens, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 2317.

³ H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1542.

Die dann durchgeführte nachfolgende Umsetzung der Reaktionslösung mit Methyljodid ergab ein Produkt mit einer Resonanz bei 126.6 ppm ($^1J_{WP} = 269.5$ Hz). Die Isolierung und auch die Zugabe einer authentischen Probe zeigte, dass es sich um den *P*-methylierten 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **286** handelte (Schema 88).



Schema 88: Umsetzung des Komplexes **284** mit $KtBuO$ und MeI .

Diese Ergebnisse sind, verglichen mit denen aus der Untersuchung zur Bildung der 1,2-Azaphospholyl-Wolframkomplexe, teilweise sehr überraschend. Die kleine Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstante der 2*H*-1,3,2-Diazaphospholyl-Komplexe steht im deutlichen Gegensatz zum Fall der 1,2-Azaphospholyl-Komplexe. Auch die Reaktion mit Methyljodid zeigte, dass die negative Ladung des 1,3,2-Diazaphospholyl-Komplexes eher dem Phosphor zuzuordnen ist, was sich allerdings nicht durch ab-initio-Rechnungen bestätigen ließ.¹ Die ausgeprägte Lokalisierung der negativen Ladung am Phosphor könnte jedoch zur Erklärung der geringen Phosphor-Wolfram-Kopplungskonstanten herangezogen werden.

¹ G. von Frantzius, *geplante Dissertation*, Universität Bonn.

4 Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechniken:

Alle beschriebenen Umsetzungen wurden in konventionellen Glasapparaturen unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Vor der Benutzung wurden die Apparaturen mehrmals evakuiert und mit Schutzgas belüftet. Als Schutzgas diente durch BTS-Katalysator und Trocknung mit Silicagel und Phosphorpentaoxid nachgereinigter Stickstoff. Soweit nicht anders erwähnt, wurden alle Reaktionen unter Verwendung von Magnetrührern und den entsprechenden Rührkernen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden¹ getrocknet und über Natriumdraht oder Molekularsieb in Braunglasflaschen unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Die Reaktionsbedingungen der Thermolysen von 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexen sind durch Vorversuche in NMR-Röhrchen optimiert worden. Die Reaktionsverfolgung erfolgte durch ³¹P-NMR-Spektroskopie (Locksubstanz: [D₆]Benzol, in einer Kapillare eingeschmolzen).

Die Aufreinigung erfolgt im allgemeinen durch Tieftemperatur-Chromatographie. Vorteil dieser Art von Säulenchromatographie ist, dass an die stationäre Phase (meist Kieselgel) adsorbiertes Wasser ausgefroren und auch die chemische Reaktivität des Säulenmaterials herabgesetzt werden. Die Kühlung erfolgt über einen Kühlmantel, der an einen Kryostaten angeschlossen ist. Als Kühlmittel wird technisches Ethanol verwendet.

Die Entsorgung von Chemikalien wurde nach gültigen Rechtsvorschriften (gemäß der Gefahrstoffverordnung) durchgeführt. Alle in diesem Sinne anfallenden Arbeiten wurden unter dem Laborabzug und mit entsprechender Schutzkleidung getätigt. Die Lösungsmittel wurden, wenn sie nicht destillativ gereinigt oder getrennt werden konnten, in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Schwermetalle wurden in die Oxide bzw. Sulfide überführt und nach der Trocknung den Feststoffabfällen zur getrennten Entsorgung zugeführt. Den Schwermetallabfällen wurde auch das verbrauchte Kieselgel und Aluminiumoxid zugeführt. Rückstände von Alkalimetallen wurden mit Isopropanol oder

¹ Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Dt. Verlag der Wissenschaft, Berlin, 1972.

Ethanol in die Alkoholate überführt, die Lösungen neutralisiert, eingengt und die Feststoffe als organische Salze gesammelt und der Entsorgung übergeben.

Meßmethoden und Geräte:

Schmelzpunktbestimmung:

Die Schmelz- bzw. Fließpunkte wurden nach Thiele mit einer Schmelzpunktsbestimmungsapparatur des Typs 530 der Firma Büchi bestimmt.

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen wurden im Analyselabor des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt. Als Geräte werden Gaschromatographen der Firma Carlo Erba oder der Firma Elementa (Typ Vario EL) eingesetzt.

Massenspektren:

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Angegeben wird, wenn nicht anders vermerkt, eine Auswahl der Fragmentionen. Für diejenigen Elemente, die Gemische von Isotopen sind, wird das Isotop mit der größten relativen Häufigkeit angegeben und die entsprechende Masse als Index aufgeführt.

Als Matrix wurde bei der Methoden Chemische Ionisation (CI) Ammoniak und bei der Methode Fast Atom Bombardement (FAB) Xenon oder 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) verwendet.

Daten der hochauflösenden EI-Messungen wurden über peak matching erhalten (Auflösung ca. 10000 (10 % valley definition)).

FT-IR-Spektroskopie:

Die IR-Spektren wurden in einem Spektrometer des Typs Biorad 165 aufgenommen. Die Feststoffe wurden als Kaliumbromid-Pressling vermessen, Flüssigkeiten als Film auf Kaliumbromid-Platten. Angegeben wird, wenn nicht anders vermerkt, eine Auswahl der Schwingungen.

UV/Vis-Spektroskopie:

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Hewlett Packard aufgenommen. Es handelt sich dabei um das Modell HP 8452. Alle UV/Vis Messungen wurden in herkömmlichen Quarz Küvetten durchgeführt. Die Proben wurden alle in Acetonitril gelöst.

In der Auswertung werden die Wellenlängen (λ) in nm angegeben. In Klammern ist der jeweilige dekadische Logarithmus des Extinktionskoeffizienten ($\lg \epsilon$) vermerkt.

Einkristallstrukturanalyse:

Die röntgenographischen Untersuchungen sind an einem Bruker Smart 1000 CCD Flächenzählersystem bei $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt worden. Die Datenauswertung und –verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97.

NMR-Spektroskopie:

Die NMR-Spektren wurden mit Spektrometern vom Typ Bruker AC-200, DPX 200 oder DRX 400 aufgenommen.

^1H -NMR: Meßfrequenz 200.1 MHz, Standard TMS, Referenzierung über das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels.

^{13}C -NMR: Meßfrequenz 50.3 MHz, Standard TMS, Referenzierung über das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels.

^{31}P -NMR: Meßfrequenz 81.0 MHz, externer Standard H_3PO_4 (85 %).

Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren protonenbreitbandentkoppelt aufgenommen; Verschiebungswerte werden in ppm angegeben, wobei Hochfeldverschiebungen gegenüber dem Standard durch negative und Tieffeldverschiebungen durch positive Vorzeichen gekennzeichnet sind. Als deuteriertes Lösungsmittel standen $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, $[\text{D}_1]\text{Chloroform}$ sowie $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ zur Verfügung, die vor der Benutzung entgast wurden.

Bei Reaktionsverfolgungen wurden mit $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ gefüllte Kapillaren als Lock-Substanz zugesetzt.

Allgemeines

Folgende Verbindungen waren käuflich erhältlich:

- *n*-Butyllithium (1.6 M Hexanlösung, Merck)
- Chromhexacarbonyl (Merck)
- Molybdänhexacarbonyl (Merck)
- Wolframhexacarbonyl (Merck)
- Ammoniak (Linde)
- Dimethylacetylendicarboxylat (Aldrich)
- Acetylcyclohexancarbonsäureethylester (Aldrich)
- Phenylacetylen (Aldrich)
- Ethoxyacetylen (Fluka)
- 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (Merck)
- *N*-Methylimidazol (Merck)
- Schwefel (Merck)
- Selen (Merck)
- 1-Piperidinonitril (Aldrich)
- (Triphenylphosphoranyliden)acetonitril (Aldrich)
- Chlortrimethylsilan (Aldrich)
- Chlorisopropyldimethylsilan (Aldrich)
- Chlortriphenylsilan (Aldrich)
- Harnstoff (Aldrich)
- 20 %ige (Hexan) Phosgen-Lösung (Merck)
- Cyanamid (Aldrich)
- Natriumazid (Aldrich)
- Thiokohlensäure-(*p*-tolylester)-chlorid (Aldrich)
- Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (Aldrich)
- Propionsäurenitril (Aldrich)
- 40%ige (Hexan) Azodicarbonsäurediethylester-Lösung (Fluka)
- Dichlorphenylphosphin (Aldrich)
- Lithium Draht (Aldrich)
- Kalium Stäbe (Aldrich)
- Kalium-*tert.*-butanolat (Aldrich)
- Dimethylcyanamid (Aldrich)

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

- {Pentacarbonyl[2-bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κP]chrom/wolfram(0)} **1a-c**^{1,2}
- Natriumbis(trimethylsilyl)amid **30**^{3,4}
- C-Trimethylsilyl-C-cyano(triphenyl- λ^5 -phosphoranyliden) **35**⁵
- N-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphazen **44**⁶
- Tris(dimethylamino)dichlorphosphoran **54**^{7,8}
- Tris(diethylamino)dichlorphosphoran **55**⁹
- Tris(*N*-piperidino)dichlorphosphoran **56**¹⁰
- *N,N'*-Cyano-*N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin **60**¹¹
- 2,2-Bis(trimethylsilyl)propannitril **61**¹²
- {Pentacarbonyl[2-(pentamethylcyclopentadienyl)-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κP]wolfram(0)} **89**¹³

¹ R. Streubel, A. Kusenber, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2427.

² R. Streubel, A. Ostrowski, S. Priemer, U. Rohde, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 257.

³ U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1540.

⁴ C. R. Krüger, H. Niederprüm, *Inorg. Synth.* **1966**, 8, 15.

⁵ H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 79.

⁶ S. Bittner, M. Pomerantz, Y. Assaf, P. Krief, S. Xi, M. K. Witczak, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1.

⁷ R. Appel, H. Schoeler, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2382.

⁸ R. Appel, L. Willms, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1057.

⁹ A. P. Marchenko, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1978**, 48, 501.

¹⁰ A. M. Pinchuk, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1975**, 45, 1015.

¹¹ E. Allenstein, P. Quis, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2918.

¹² H. Emde, G. Simchen, *Synthesis* **1977**, 636.

¹³ R. Streubel, *Habilitationsschrift* **1997**, Technische Universität Braunschweig.

4.1 Darstellung sterisch anspruchsvoller und/oder nukleophiler Nitrile

4.1.1 Darstellung neuartiger Wittig-Ylinderivate des Typs $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{R})\text{CN}$ ($\text{R} = \text{SiPh}_3$, SiMe_2iPr)

C-Triphenylsilyl-*C*-cyano(triphenyl- λ^5 -phosphoranyliden) (36)

1.15 g (0.004 mol) *C*-Cyano(triphenylphosphoranyliden) und 0.9 g (0.0045 mol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid werden in 20 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird 60 min. bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Lösung werden unter Eiskühlung 1.3 g (0.0045 mol) Chlortriphenylsilan in 5 mL Toluol hinzuge tropft und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird aus einem Essigester/*n*-Pentan-Gemisch umkristallisiert.

Ausbeute:

92.5 % (2.07 g, 0.0037 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

28.3 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

-2.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 130.4$ Hz, PCCN), 127.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 125.7$ Hz, ipso-PPh₃), 127.3 (s, Ph), 127.5 (s, Ph), 128.4 (s, Ph), 129.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.7$ Hz, ortho-PPh₃), 132.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, para-PPh₃), 133.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, meta-PPh₃), 136.0 (s, Ph), 136.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, CN)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

7.21 (m_c, 10H, Ph), 7.34 (m_c, 10H, Ph), 7.56 (m_c, 10H, Ph)

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2223$ (vs, CN)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 559 (53) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 300 (100) $[\text{M}-\text{SiPh}_3]^+$, 183 (91) $[\text{PPh}_2]^+$

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{NPSi}$: C, 81.54; H, 5.40; N, 2.50. gefunden: C, 78.95; H, 5.47; N, 2.37

C-Isopropyldimethylsilyl-C-cyano(triphenyl- λ^5 -phosphoranyliden) (37)

1.15 g (0.004 mol) C-Cyano(triphenylphosphoranyliden) und 0.9 g (0.0045 mol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid werden in 20 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird 60 min. bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Lösung werden unter Eiskühlung 0.73 mL (0.0045 mol) Chlor(isopropyl)dimethylsilan in 2 mL Toluol hinzugetropft und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird aus einem Essigester/*n*-Pentan-Gemisch umkristallisiert.

Ausbeute:

37.4 % (0.6 g, 0.0015 mol)

Schmelzpunkt:

116 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

26.4 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

-2.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 98.9$ Hz, PCCN), 1.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 15.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, CH), 17.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 127.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 89.3$ Hz, ipso-Ph), 128.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, ortho-Ph), 128.8 (s, CN), 132.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, para-Ph), 133.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, meta-Ph)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.30 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.58 (m_c, 1H, CH), 0.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$), 7.30 (m_c, 5H, Ph), 7.43 (m_c, 5H, Ph), 7.60 (m_c, 5H, Ph)

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.29 (d, $^2J_{\text{PSi}} = 11.1$ Hz)

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2080$ (vs, CN)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 401 (12) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 358 (100) $[\text{M-iPr}]^+$, 262 (12) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (24) $[\text{PPh}_2]^+$

Elementaranalyse: berechnet für C₂₅H₂₈NPSi: C, 74.78; H, 7.03; N, 3.49. gefunden: C, 74.71; H, 7.05; N, 3.44

4.1.2 Darstellung neuer *N*-Cyano- σ^4, λ^5 -phosphazenderivate des Typs R₃PNCN (R = NEt₂, NMe₂, Pip)

N-Trimethylsilyl-tris(dimethylamino)- λ^5 -phosphazen (48)

5.57 mL (0.031 mol) Tris(dimethylamino)phosphan werden auf 50 °C erwärmt und tropfenweise mit 4.68 mL (0.035 mol) Trimethylsilylazid versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung auf 100 °C erwärmt, solange bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das Produkt wird durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck als 2. Fraktion aus dem Reaktionsgemisch als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute:

32.3 % (2.51 g, 0.01 mol)

Siedepunkt:

98-100 °C (10 mbar)

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 20°C):

16.7 (s)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 20°C):

4.6 (d, ³J_{CP} = 2.9 Hz, Si(CH₃)₃), 37.3 (s, (CH₃)₂N-)

¹H-NMR (CDCl₃, 20°C):

0.03 (d, ⁴J_{PH} = 6.4 Hz, 9H, Si(CH₃)₃), 2.23 (d, ⁴J_{PH} = 10.4 Hz, 18H, (CH₃)₂N-)

N-Cyano-tris(dimethylamino)- λ^5 -phosphazen (50)

Variante I:

2.51 g (0.01 mol) von *N*-Trimethylsilyl-tris(dimethylamino)- λ^5 -phosphazen **48** werden in 90 mL Diethylether gelöst und mit 1.1 g (0.01 mol) Bromcyan, gelöst in 10 mL Diethylether, versetzt. Die Reaktionslösung wird 60 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene

Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält Verbindung **50** als weißen Feststoff.

Ausbeute:

7.3 % (0.15 g, 0.00067 mol)

Variante II:

1 g (0.0043 mol) Tri(dimethylamino)dichlorphosphan werden in 6 mL Dichlormethan und 2 mL Triethylamin gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 0.18 g (0.0043 mol) Cyanamid in 5 mL Diethylether bei Raumtemperatur getropft. Die Lösung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abgefiltert und das Filtrat im Hochvakuum eingengt. Aus Kristallisation mit Diethylether erhält man **50** als einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 52.1 % (0.55 g, 0.00217 mol)

Schmelzpunkt:

69 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

34.9 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

36.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 118.3 (bs, CN)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

2.71 (d, 18H, $^3J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 160 (80) $[\text{M}+2\text{H}]^{+\bullet}$, 116 (100) $[\text{M}-\text{NCN}-2\text{H}]^{+\bullet}$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2820$ (s, N- CH_3), 2184 (vs, CN), 2145 (s, CN)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_5\text{P}$: C, 41.37; H, 8.93. gefunden: C, 41.07; H, 9.15

***N*-Cyano-tris(diethylamino)- λ^5 -phosphazen (58)**

1.5 g (0.0054 mol) Tris(diethylamino)dichlorphosphoran werden in 6 mL Dichlormethan und 3 mL Triethylamin gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 0.23 g (0.0054 mol) Cyanamid in 3 mL Diethylether bei Raumtemperatur getropft. Die Lösung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff abgefiltert und das Filtrat im Hochvakuum eingengt. Aus Kristallisation mit *n*-Pentan erhält man ein farbloses Öl.

Ausbeute: 73.5 % (1.18 g, 0.004 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

32.8 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

12.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, CH_2) 38.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, CH_3), 117.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz, CN)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.68 (t, 18H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3), 2.62 (dq, 12H, $^3J_{\text{PH}} = 11.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH_2)

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2876$ (s, N- CH_2), 2246 (vs, CN)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{P}$: C, 54.33; H, 10.52; N, 24.37. gefunden: C, 51.55; H, 10.24; N, 24.38

***N*-Cyano-tris(*N*-piperidino)- λ^5 -phosphazen (59)**

1.27 g (0.0036 mol) Tris(piperidino)dichlorphosphoran werden in 5 mL Dichlormethan und 2 mL Triethylamin gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 0.15 g (0.0036 mol) Cyanamid in 5 mL Diethylether bei Raumtemperatur getropft. Die Lösung wird 32 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff abgefiltert und das Lösungsmittel des Filtrats im Hochvakuum entfernt. Man erhält eine leicht gelbliche, ölige Substanz.

Ausbeute: 82.1 % (1.1 g, 0.0030 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

28.9 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

24.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.6$ Hz, para-C), 25.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, meta-C), 45.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, ortho-C), 119.2 (bs, CN)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

1.46 (bs, 12H, Pip), 2.94 (bs, 18H Pip)

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2785$ (s, N- CH_2), 2252 (s, CN)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{P}$: C, 59.42; H, 9.35. gefunden: C, 58.87; H, 9.23

4.2 Zweikomponentenreaktionen mit Nitrilen des Typs R-X-CN ($\text{R} = \text{Rest}$, $\text{X} = \text{C(H)}$, N, P)

4.2.1 Zweikomponentenreaktion mit Wittig-Ylid-Derivaten des Typs $\text{Ph}_3\text{PC(R)CN}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, SiPh_3 , SiMe_2iPr)

1-(Bis(trimethylsilyl)methyl)-4,4-diphenyl-3-trimethylsilyl-7a,7b-dihydro-1*H*-2-aza-1,4 λ^5 -diphosphacyclopenta[*cd*]indene-pentacarbonylwolfram(0) (82)

0.62 g (0.001 mol) {[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κP]pentacarbonylwolfram(0)} und 0.38 g (0.001 mol) *C*-Trimethylsilyl-*C*-cyano(triphenylphosphoranyliden) werden in 6.0 mL Toluol gelöst und auf 75°C erwärmt. Nach 120 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 15 cm, Silicagel, -15°C , 50:50 Diethylether/Petrolether) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 1. Fraktion im Hochvakuum und Kristallisation aus Diethylether erhielt man **82** als gelbe Kristalle.

Ausbeute:

51.0 % (0.48 g, 0.00051 mol)

Schmelzpunkt:

61 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

46.4 (d, $^4J_{\text{PP}} = 5.2$ Hz), 159.8 (d, $^4J_{\text{PP}} = 5.0$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 260.9$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, $\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$), 2.5 (s, $\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$), 30.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 39.7 (m_{br}, PCC), 50.5 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 22.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 15.3$ Hz, PCC), 54.2 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 75.7$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 18.5$ Hz, Ph_2PC), 120.2 (dd, $J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, $J_{\text{PC}} = 8.5$ Hz, PCCC), 124.1 (pt, $J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, PCC), 125.1 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 86.5$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, $\text{SiMe}_3\text{CPPh}_2$), 125.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 88.8$ Hz, ipso-PPh₃), 126.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 80.4$ Hz, ipso-PPh₃), 128.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, meta-PPh₃), 129.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz, meta-PPh₃), 130.1 (pt, $J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, PCC), 132.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz, ortho-PPh₃), 132.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, para-PPh₃), 133.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, para-PPh₃), 134.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, ortho-PPh₃), 183.6 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 16.4$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, PNC), 198.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz, *cis*-CO), 202.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 23.4$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.01 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.19 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.26 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.73 (d, $^2J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 3.37 (m_c, 1H, CH), 3.60 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 17.0$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 6.4$ Hz, 1H, CH), 6.10 (m_c, 2H, CH), 6.34 (m_c, 2H, CH), 7.35 (m_c, 4H, P-Ph), 7.60 (m_c, 4H, Ph), 7.86 (m_c, 2H, Ph)

MS (*pos.*-CI(NH₃), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 888 (4) $[\text{M}+\text{H}]^+$

MS (*neg.*-CI(NH₃), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 886 (8) $[\text{M}-\text{H}]^-$

MS (*pos.*-FAB(NBA), ^{184}W):

m/z (%) = 888 (20) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 832 (10) $[\text{M}+\text{H}-2\text{CO}]^+$, 564 (38) $[\text{M}+\text{H}^+-\text{W}(\text{CO})_5]^+$, 374 (26) $[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{SiMe}_3)\text{CN}+\text{H}]^+$, 302 (25) $[\text{Ph}_3\text{PCHCN}+\text{H}]^+$, 262 (75) $[\text{PPh}_3]^+$, 183 (30) $[\text{PPh}_2]^+$, 73 (100) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$.

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2065$ (vs, CO), 1980 (vs, CO), 1932 (s, CO), 1917 (s, CO), 1899 (s, CO)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 224 (4.99), 230 (4.82), 244 (4.62), 258 (4.43), 266 (4.31), 280 (4.12), 310 (3.95), 340 (3.71), 370 (3.41)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{NO}_5\text{P}_2\text{Si}_3\text{W}$: C, 47.35; H, 4.88; N, 1.58. gefunden: C, 45.58; H, 4.96; N, 1.48

1-(Bis(trimethylsilyl)methyl)-4,4-diphenyl-3-triphenylsilyl-7a,7b-dihydro-1H-2-aza-1,4 λ^5 -diphosphacyclopenta[*cd*]indene-pentacarbonylwolfram(0) (83)

0.62 g (0.001 mol) {[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κP]pentacarbonylwolfram(0)} und 1.12 g (0.002 mol) *C*-Triphenylsilyl-*C*-cyano(triphenylphosphoranyliden) werden in 6.0 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst und auf 75 °C erwärmt. Nach 120 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 15 cm, Silicagel, -15 °C, 50:50 Diethylether/Petrolether) gereinigt. Verbindung **83** zersetzte sich dabei auf der Chromatographiesäule.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (1,2-Dichlorbenzol, C_6D_6 -Kapillare, 20°C):

46.6 (s), 160.2 (s, $^1J_{\text{WP}} = 257.8$ Hz)

1-(Bis(trimethylsilyl)methyl)-4,4-diphenyl-3-isopropylidimethylsilyl-7a, 7b-dihydro-1H-2-aza-1,4 λ^5 -diphosphacyclopenta[*cd*]indene-pentacarbonylwolfram(0) (84)

0.45 g (0.00073 mol) {[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κP]pentacarbonylwolfram(0)} und 0.3 g (0.00075 mol) *C*-Bis(dimethylisopropyl)silyl-*C*-cyano(triphenylphosphoranyliden) werden in 4.5 mL Toluol gelöst und auf 75 °C erwärmt. Nach 120 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 15 cm, Silicagel, -15 °C, 50:50 Diethylether/Petrolether) gereinigt. Verbindung **84** zersetzte sich während der Chromatographie.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (1,2-Dichlorbenzol, C_6D_6 -Kapillare, 20°C):

45.3 (s), 158.2 (s, $^1J_{\text{WP}} = 255.8$ Hz)

{[2,3,4-Triphenyl]-5-C-(triphenyl- λ^5 -phosphoranyl)- Δ^5 -1,2,3,4-azatriphospholen- κP^2 , κP^4]bis(pentacarbonylwolfram(0))} (106)

0.60 g (0.0009 mol) des 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **13** und 0.28 g (0.0009 mol) C-Cyano-triphenylphosphoranyliden werden in 5.5 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst und auf 125 °C erwärmt. Nach 120 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum und durch leichtes erwärmen entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 20 cm, Silicagel, -5 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 1. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **106** als gelben Feststoff.

Ausbeute:

17.5 % (0.2 g, 0.00016 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

-38.9 (dd, $^1J_{\text{PP}} = 285.2$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 241.8$ Hz, $\text{PP}(\text{Ph})\text{P}$), 13.9 (d, $^4J_{\text{PP}} = 50.5$ Hz, PPh_3), 59.2 (ddd, $^1J_{\text{WP}} = 284.1$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 285.2$ Hz, $^4J_{\text{PP}} = 50.5$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 10.9$ Hz, NPP); 107.1 (dd, $^1J_{\text{WP}} = 279.2$ Hz, $^1J_{\text{PP}} = 241.8$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 10.9$ Hz, CPP)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

64.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 362.2$ Hz, CHPPH_3), 177.2 (bt, $J_{\text{PC}} = 19.8$ Hz, PCN)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

5.05 (ddd, $^2J_{\text{PH}} = 23.8$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 1H, CHPPH_3), 7.10 (m_c , 5H, Ph), 7.41 (m_c , 20H, Ph), 7.59 (m_c , 5H, Ph)

{[C-Cyano-C-phenylphosphanyl-triphenylphosphoranyliden- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (107, 108)

0.60 g (0.0009 mol) des 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **13** und 0.28 g (0.0009 mol) C-Cyano-triphenylphosphoranyliden werden in 5.5 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst und auf 125 °C erwärmt. Nach 120 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum und durch leichtes erwärmen entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 20 cm, Silicagel, -5 °C, Diethylether) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **107**, **108** als braunen Feststoff.

Ausbeute:

15.2 % (0.1 g, 0.00014 mol)

Schmelzpunkt:

65 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

-28.6 (d, $^1J_{\text{WP}} = 231.7$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 11.7$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 354.8$ Hz), 26.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 11.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz, PPh_3)

bzw.

-30.2 (d, $^1J_{\text{WP}} = 233.4$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 9.0$ Hz, $^1J_{\text{PH}} = 357.5$ Hz), 27.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, PPh_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

9.0 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 106.6$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 47.7$ Hz, PCP), 123.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 90.9$ Hz, ipso- PPh_3), 126.3 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 17.9$ Hz, CN), 128.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, ortho-Ph), 129.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, meta- PPh_3), 129.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, meta-Ph), 133.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, para- PPh_3), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, ortho- PPh_3), 134.0 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, para-Ph), 139.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 39.8$ Hz, ipso-Ph), 196.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 126.1$ Hz, *cis*-CO), 200.4 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 21.2$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

5.80 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 354.8$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz, 1H, PH), 7.08 (m_c, 5H, P-Ph), 7.39 (m_c, 5H, Ph), 7.42 (m_c, 3H, Ph), 7.47 (m_c, 7H, Ph)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 733 (3) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 705 (2) $[\text{M-CO}]^{+\bullet}$, 649 (11) $[\text{M-3CO}]^{+\bullet}$, 593 (5) $[\text{M-5CO}]^{+\bullet}$, 409 (3) $[\text{M-W(CO)}_5]^{+\bullet}$, 300 (20) $[\text{Ph}_3\text{PCCN}]^+$, 262 (100) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (62) $[\text{PPh}_2\text{-H}_2]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 3446$ (bs, PH), 2151 (vs, CO), 2009 (vs, CO), 1980 (vs, CO), 1933 (s, CO), 1966 (s, CO)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 222 (4.90), 226 (4.92), 240 (4.72), 250 (4.54), 260 (4.42), 270 (4.23), 276 (4.12), 300 (3.89), 324 (3.72)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{P}_2\text{W}$: C, 50.78; H, 2.89; N, 1.91. gefunden: C, 47.91; H, 3.01; N, 1.63

4.2.2 Zweikomponentenreaktion mit Iminophosphoranen des Typs R_3PNCN ($\text{R} = \text{Ph}$, NMe_2 , NEt_2 , Pip)

{Pentacarbonyl[1,4,5,6,7-pentamethyl-3-(triphenylphosphoranimidoyl-2-aza-8-phosphatricyclo-[2.2.1.^{1,4}.1^{4,7}.0^{1,7}]-oct-2,5dien- κ^P]wolfram(0)} (91)

0.1 g (0.000159 mol) {[2-Pentamethylcyclopentadienyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κ^P]pentacarbonylwolfram(0)} **89** und 0.051 g (0.000159 mol) *N*-Cyano-P,P,P-triphenylphospha- λ^5 -azen werden in 1 mL Toluol gelöst und auf 65 °C erwärmt. Nach 120 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 5 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 1. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **91** als gelben Feststoff.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

-41.9 (s, $^1J_{\text{WP}} = 266.5$ Hz), 18.3 (s, PPh_3)

{Pentacarbonyl[2,10-bis(methoxycarbonyl)-3,4,5,6,7-pentamethyl-8-(triphenylphosphoranimidoyl)-9-aza-8-phosphatetracyclo-[4.3.1.^{1,6}.6.1^{3,7}.0.^{2,10}]-dec-4,8dien- κ^P]wolfram(0)} (92)

0.03 g (0.00005 mol) {[2-Pentamethylcyclopentadienyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κ^P]pentacarbonylwolfram(0)} **89** und 0.015 g (0.00005 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazene werden in 0.3 mL Toluol gelöst und auf 65 °C erwärmt. Nach 120 min. werden zur der Lösung 0.07 mL Dimethylacetylendicarboxylat (0.00005 mol) gegeben.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, C_6D_6 -Kapillare, 20°C):

-34.0 (s, $^1J_{\text{WP}} = 303.2$ Hz), 16.4 (s, PPh_3)

{Pentacarbonyl[2-pentamethylcyclopentadienyl-3-(*N*-triphenylphosphoranimidoyl)-3-bis(ethoxycarbonylhydrazin)-aminophosphin]wolfram(0)} (95)

0.1 g (0.000159 mol) {[2-Pentamethylcyclopentadienyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κ P]pentacarbonylwolfram(0)} **89** und 0.051 g (0.000159 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazene werden in 1 mL Toluol gelöst und auf 65 °C erwärmt. Nach 120 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 5 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels und fraktionierte Kristallisation erhielt man **100** als farblose Kristalle.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

17.9 (s, PPh_3), 34.5 (s, $^1J_{\text{WP}} = 252.4 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PH}} = 321.9 \text{ Hz}$)

[2,3,4-Triphenyl]-5-[(triphenylphosphoranimidoyl)-3,4-dihydro-2*H*-[1,2,3,4-azatriphospholen-2,4-pentacarbonylwolfram(0)] (112)

0.60 g (0.0009 mol) des 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **13** und 0.28 g (0.0009 mol) *N*-Cyano-P,P,P-triphenyl-phospha- λ^5 -azen werden in 5.5 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst und auf 125 °C erwärmt. Nach 120 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum und durch leichtes erwärmen entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 20 cm, Silicagel, -5 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 1. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **112** als gelben Feststoff, welcher in der Kälte mit Diethylether gewaschen wurde.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

-29.7 (ddd, $^1J_{\text{PP}} = 232.8 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PP}} = 280.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PP}} = 2.5 \text{ Hz}$, $\text{PP}(\text{Ph})\text{P}$), 22.5 (dd, $^3J_{\text{PP}} = 68.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PP}} = 2.5 \text{ Hz}$, PPh_3), 53.5 (dd, $^1J_{\text{WP}} = 229.1 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PP}} = 280.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PP}} = 68.8 \text{ Hz}$, CPP); 94.5 (d, $^1J_{\text{WP}} = 267.9 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{PP}} = 232.8 \text{ Hz}$, NPP)

4.2.3 Zweikomponentenreaktionen mit Dimethylcyanamid

{[4,5-Bis(dimethylamino)-2-(2-ethoxycarbonylethyl)-2*H*-1,3,2-diazaphosphole- κ P]pentacarbonylwolfram(0)} (284)

0.70 g (0.001 mol) des 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **198**, 0.08 g CuCl (0.00081 mol) und 0.21 mL Dimethylcyanamid werden in 3 mL Toluol gelöst und auf 65 °C erwärmt. Nach 60 Minuten wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit Kieselgel versetzt und säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 6 cm, Silicagel, 20 °C, Petrolether:Diethylether 2:8) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **284** als hellgelben Feststoff.

Ausbeute:

63.2 % (0.44 g, 0.00063 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

127.9 (s, $^1J_{\text{WP}} = 268.2$ Hz)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 596 (10) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 567 (85) $[\text{M-CO-H}]^+$, 539 (40) $[\text{M-2CO-H}]^+$, 511 (30) $[\text{M-3CO-H}]^+$, 456 (100) $[\text{M-5CO}]^{+\bullet}$

4.2.4 Zweikomponentenreaktionen mit Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril

Z-Bis(diisopropylamino)phosphanyl-2,3(bis(methoxycarbonyl))-3-(cyano)ethen (184)

0.46 g (0.002 mol) Bis(diisopropylamino)phosphanylnitril und 0.28 mL (0.004 mol) Dimethylacetylendicarboxylat werden in 3.0 mL Toluol gelöst und auf 75 °C erwärmt. Nach 180 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur gewaschen. Durch Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Tetrahydrofuran erhielt man **184** in Form gelber Kristalle.

Ausbeute:

91.0 % (0.72 g, 0.0019 mol)

Schmelzpunkt:

96 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

69.5 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

24.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 52.6 (s, OCH_3), 52.8 (s, OCH_3), 109.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 43.9$ Hz, $\text{C}=\text{C}-\text{P}$), 114.0 (s, CN), 161.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz, CO_2CH_3), 168.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, CO_2CH_3), 174.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 45.3$ Hz, $\text{C}=\text{C}-\text{P}$)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

1.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12H, $\text{HC}-(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12H, $\text{HC}-(\text{CH}_3)_2$), 3.24 (s, OCH_3), 3.48 (m_c, 4H, $\text{HC}-(\text{CH}_3)_2$), 3.61 (s, OCH_3),

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 399 (38) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 384 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 356 (22) $[\text{M}-\text{CO}-\text{CH}_3]^+$, 314 (60) $[\text{M}-\text{CO}-\text{CH}_3-\text{C}_3\text{H}_6]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2935$ (vs, CN), 1730 (vs, CN)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 208 (4.02), 240 (3.80), 260 (3.57), 312 (3.09), 352 (3.32), 430 (3.57)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}$: C, 57.13; H, 8.58; N, 10.52. gefunden: C, 56.52; H, 8.46; N, 9.94

4.3 Dreikomponentenreaktionen mit verschiedenen Alkinen und Nitrilen des Typs R-X-CN (R = Rest, X = C(H), N, P)

4.3.1 Dreikomponentenreaktion mit Wittig-Ylid-Derivaten des Typs $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{R})\text{CN}$ (R = H, SiMe_3 , SiPh_3 , SiMe_2iPr)

{[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(C-2,3-bis(methoxycarbonyl)-3-triphenylphosphonio-propenylid-1-yl)-2H-1,2-azaphosphol- κ^P]pentacarbonyl-wolfram(0)} (118)

0.62 g (0.001 mol) {[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2H-azaphosphiren- κ^P]pentacarbonylwolfram(0)}, 0.46 g (0.0015 mol) C-Cyano-(triphenylphosphoranylidene)

und 0.22 mL (0.0015 mol) Dimethylacetylendicarboxylat werden in 6 mL Toluol gelöst und auf 75 °C erwärmt. Nach 120 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 30:70) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 4. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **118** als roten Feststoff.

Ausbeute:

64.0 % (0.7 g, 0.0064 mol)

Schmelzpunkt:

58 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

18.7 (s, PPh_3), 102.8 (s, $^1\text{J}_{\text{WP}} = 241.3$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

2.7 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.1 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 21.1 (s, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 50.3 (s, OCH_3 -5Ring), 52.1 (s, OCH_3), 52.2 (s, OCH_3), 53.0 (s, OCH_3 -5Ring), 61.2 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 116.2$ Hz, CPh_3), 108.3 (dd, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 7.4$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 17.6$ Hz, HCCCCPPh_3), 123.9 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 91.2$ Hz, ipso-Ph), 129.0 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, meta-Ph), 132.6 (d, $^4\text{J}_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, para-Ph), 133.8 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, ortho-Ph), 145.6 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 28.7$ Hz, PCC), 149.2 (d, $^{2+4}\text{J}_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, HCCCCPPh_3), 157.6 (s, PNC), 162.2 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, PCC), 163.2 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 13.1$ Hz, CO_2CH_3), 164.5 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, CO_2CH_3), 167.1 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 15.1$ Hz, CO_2CH_3), 168.9 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 14.6$ Hz, CO_2CH_3), 197.1 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, *cis*-CO), 199.4 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 22.4$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.01 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.50 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.19 (d, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 5.3$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 3.35 (s, 3H, OCH_3), 3.38 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3 -5Ring), 4.04 (s, 3H, OCH_3 -5Ring), 5.11 (d, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, 1H, $\text{HC}=\text{C}$), 7.64 (m_c, 5H, Ph), 7.70 (m_c, 3H, Ph), 7.89 (m_c, 7H, Ph)

MS (*pos.*-FAB(NBA), ^{184}W):

m/z (%) = 1100 (80) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 1044 (100) $[\text{M}+\text{H}-2\text{CO}]^+$, 960 (30) $[\text{M}+\text{H}-5\text{CO}]^+$, 777 (100) $[\text{M}+\text{H}-\text{W}(\text{CO})_5]^+$, 262 (75) $[\text{PPh}_3]^+$, 183 (30) $[\text{PPh}_2-\text{H}_2]^+$, 73 (66) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu}$ = 2068 (s, CO), 1983 (vs, CO), 1930 (s, CO), 1731 (vs, CO_2), 1721 (vs, CO_2), 1675 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 230 (4.91), 242 (4.75), 260 (4.40), 284 (4.08), 324 (4.08), 428 (3.84), 478 (4.23), 500 (4.28), 558 (3.81)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{NO}_{13}\text{P}_2\text{Si}_2\text{W}$: C, 48.05; H, 4.31; N, 1.27. gefunden: C, 47.09; H, 4.35; N, 1.30

{[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-4-ethoxycarbonyl-5-(*C-trans*-2-ethoxycarbonyl-3-triphenylphosphonio-propenyld-1-yl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ^{P}]pentacarbonyl-wolfram(0)} (136)

0.62 g (0.001 mol) {[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κ^{P}]pentacarbonylwolfram(0)}, 0.33 g (0.001 mol) *C*-Cyano-(triphenylphosphoranylidene)und 0.11 mL (0.001 mol) Acetylen-carbonsäureethylester werden in 6 mL Toluol gelöst und auf 75 °C erwärmt. Nach 90 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch entfernen des Lösungsmittels der 3. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **136** als roten Feststoff.

Ausbeute:

59.3 % (0.6 g, 0.00059 mol)

Schmelzpunkt:

51 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

25.3 (s, PPh_3), 82.8 (s, $^1J_{\text{WP}} = 230.2$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

2.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 13.8 (s, CH_2CH_3), 14.1 (s, CH_2CH_3), 21.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 58.8 (s, CH_2CH_3), 61.0 (s, CH_2CH_3), 63.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 117.2$ Hz, CPhPh_3), 106.2 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 15.7$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 18.5$ Hz, CCCPhPh_3), 124.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 102.1$ Hz, ipso-Ph), 128.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, meta-Ph), 132.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, para-Ph), 133.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, ortho-Ph), 139.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 27.6$ Hz, PCC), 144.4 (d, $^{2+4}J_{\text{PC}} = 15.5$ Hz, CCCPhPh_3), 160.5 (s, PCC), 163.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz, $\text{PCCCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 167.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, $\text{Ph}_3\text{PCCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 169.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz, PNC), 197.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, *cis*-CO), 200.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.00 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.07 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 0.99 (d, $^2J_{\text{PH}} = 8.2$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 3.80 (dd, $^4J_{\text{PH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1H, CHCHCPhPh_3), 3.87 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 26.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, CHCPhPh_3), 3.88 (dq, $^4J_{\text{PH}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCPhPh}_3$), 4.30 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCCP}$), 7.54 (m, 15H, Ph), 8.15 (d, $^2J_{\text{PH}} = 31.8$ Hz, 1H, PCH)

MS (*pos.*-FAB(NBA), ^{184}W):

m/z (%) = 1012 (80) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 688 (22) $[\text{M}+\text{H}-\text{W}(\text{CO})_5]^+$, 642 (12) $[\text{M}+\text{H}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{EtOH}]^+$, 528 (12) $[\text{M}+\text{H}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{H}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^+$, 262 (20) $[\text{PPh}_3]^+$, 183 (20) $[\text{PPh}_2-\text{H}_2]^+$, 73 (100) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2066$ (vs, CO), 1979 (vs, CO), 1929 (s, CO), 1722 (vs, CO_2), 1671 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 228 (4.86), 236 (4.80), 250 (4.57), 258 (4.44), 276 (4.13), 300 (4.09), 318 (4.10), 470 (4.10), 476 (4.10)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{NO}_9\text{P}_2\text{Si}_2\text{W}$: C, 49.86; H, 4.68; N, 1.38. gefunden: C, 49.13; H, 4.66; N, 1.49

{[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-4-ethoxycarbonyl-5-(*C*-triphenyl-phosphonio-methylid-1-yl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]pentacarbonylwolfram (0)} (137)

0.62 g (0.001 mol) {[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κ P]pentacarbonylwolfram(0)}, 0.33 g (0.001 mol) *C*-Cyano-(triphenylphosphoranylidene) und 0.11 mL (0.001 mol) Acetylen-carbonsäureethylester werden in 6 mL Toluol gelöst und auf 75 °C erwärmt. Nach 90 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **137** als gelben Feststoff.

Ausbeute:

21.9 % (0.2 g, 0.00022 mol)

Schmelzpunkt:

52 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

15.0 (s, PPh_3), 75.9 (s, $^1J_{\text{WP}} = 237.2$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

2.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 14.2 (s, CH_2CH_3), 24.8 (s, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 47.6 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 113.3$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 22.7$ Hz, CHPPh_3), 60.9 (s, CH_2CH_3), 127.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 91.0$ Hz, ipso-Ph), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, meta-Ph), 132.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, para-Ph), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, ortho-Ph), 138.5 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 44.3$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 16.5$ Hz, PCC), 158.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 8.5$ Hz, PCC), 164.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 17.2$ Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 169.3 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, PNC), 198.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz, *cis*-CO), 201.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18.8$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.00 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.16 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.88 (d, $^2J_{\text{PH}} = 8.1$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 1.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 4.23 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.61 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 21.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 15.7$ Hz, 1H, CHPPh_3), 7.37 (m_c, 5H, Ph), 7.47 (m_c, 3H, Ph), 7.62 (m_c, 7H, Ph), 8.15 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 30.8$ Hz, $^5J_{\text{PH}} = 3.3$ Hz, 1H, *PCH*)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 913 (12) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 885 (8) $[\text{M-CO}]^{+\bullet}$, 857 (26) $[\text{M-2CO}]^{+\bullet}$, 773 (10) $[\text{M-5CO}]^{+\bullet}$, 700 (68) $[\text{M-5CO, -CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$, 589 (86) $[\text{M-W(CO)}_5]^{+\bullet}$, 262 (24) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (14) $[\text{PPh}_2\text{-H}_2]^+$, 73 (34) $[\text{Si(CH}_3)_3]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu}$ = 2063 (vs, CO), 1970 (vs, CO), 1926 (s, CO), 1899 (s, CO), 1718 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 228 (4.87), 242 (4.75), 256 (4.56), 300 (4.02), 364 (3.83), 380 (3.80), 416 (3.84), 424 (3.84), 432 (3.83)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{NO}_7\text{P}_2\text{Si}_2\text{W}$: C, 48.64; H, 4.52; N, 1.53. gefunden: C, 47.90; H, 4.60; N, 1.56

4.3.2 Dreikomponentenreaktion mit Iminophosphoranen des Typs R_3PNCN ($\text{R} = \text{Ph}$, NMe_2 , NEt_2 , Pip)

{[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κP]pentacarbonylchrom(0)} (138a)

0.396 g (0.000816 mol) {[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κP]pentacarbonylchrom(0)}, 0.367 g (0.001225 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazen und 0.171 mL (0.001225 mol) Dimethylacetylendicarboxylat werden in 4.5 mL Toluol gelöst und auf 75 °C erwärmt. Nach 90 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 1. Fraktion im Hochvakuum und Umkristallisation in *n*-Pentan bei -20 °C erhielt man **138a** als orangenen Feststoff.

Ausbeute:

38.6 % (0.26 g, 0.000315 mol)

Schmelzpunkt:

141 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

15.0 (s, PPh_3), 131.4 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

2.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 21.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 52.0 (s, OCH_3), 52.5 (s, OCH_3), 127.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 97.6$ Hz, ipso-Ph), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, meta-Ph), 132.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, para-Ph), 133.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, ortho-Ph), 149.2 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 25.9$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 21.8$ Hz, PCC), 153.6 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, PNC), 163.7 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, PCC), 163.5 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, CO_2CH_3), 166.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz, CO_2CH_3), 216.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.6$ Hz, *cis*-CO), 222.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.01 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.06 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.81 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4.9$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 7.44 (m_c, 5H, Ph), 7.55 (m_c, 3H, Ph), 7.75 (m_c, 7H, Ph)

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2060$ (vs, CO), 1982 (vs, CO), 1930 (w, CO), 1742 (vs, CO_2), 1719 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 226 (4.75), 250 (4.52), 262 (4.37), 270 (4.23), 320 (3.69), 342 (3.75)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{CrN}_2\text{O}_9\text{P}_2\text{Si}_2$: C, 53.75; H, 4.88; N, 3.39. gefunden: C, 52.46; H, 4.93; N, 3.09

{[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (138c)

0.6 g (0.001 mol) {[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κP]pentacarbonylwolfram(0)}, 0.33 g (0.0011 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazen und 0.14 mL (0.0011 mol) Dimethylacetylendicarboxylat werden in 6 mL Toluol gelöst und auf 75°C erwärmt. Nach 130 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel,

-10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 1. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **138c** als gelben Feststoff.

Ausbeute:

63.7 % (0.61 g, 0.00064 mol)

Schmelzpunkt:

68 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

14.7 (s, PPh_3), 85.8 (s, $^1J_{\text{WP}} = 249.6$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

2.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 20.8 (s, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 52.2 (s, OCH_3), 52.5 (s, OCH_3), 127.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 101.4$ Hz, ipso-Ph), 128.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, meta-Ph), 132.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, para-Ph), 133.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, ortho-Ph), 149.0 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 48.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 25.8$ Hz, PCC), 153.3 (s, PNC), 163.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 14.0$ Hz, PCC), 164.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz, CO_2CH_3), 166.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 14.5$ Hz, CO_2CH_3), 197.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, *cis*-CO), 200.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 22.7$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.01 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.06 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.94 (d, $^2J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 4.02 (s, 3H, OCH_3), 7.48 (m_c, 5H, Ph), 7.58 (m_c, 3H, Ph), 7.79 (m_c, 7H, Ph)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 958 (1) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 943 (4) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 930 (24) $[\text{M}-\text{CO}]^{+\bullet}$, 902 (58) $[\text{M}-2\text{CO}]^{+\bullet}$, 874 (30) $[\text{M}-3\text{CO}]^{+\bullet}$, 846 (22) $[\text{M}-4\text{CO}]^{+\bullet}$, 818 (58) $[\text{M}-5\text{CO}]^{+\bullet}$, 634 (96) $[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5]^{+\bullet}$, 575 (42) $[\text{M}-\text{W}(\text{CO})_5, -\text{CO}_2\text{CH}_3]^+$, 303 (46) $[\text{Ph}_3\text{PNCN}+\text{H}]^+$, 262 (100) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (48) $[\text{PPh}_2-\text{H}_2]^+$, 73 (46) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$

MS (*pos.*-CI(NH_3), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 958 (39) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 635 (74) $[\text{M}+\text{H}-\text{W}(\text{CO})_5]^+$, 263 (100) $[\text{PPh}_3+\text{H}]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu}$ = 2068 (vs, CO), 1984 (vs, CO), 1933 (w, CO), 1909 (w, CO), 1744 (vs, CO_2), 1718 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 230 (4.94), 244 (4.75), 248 (4.68), 254 (4.59), 258 (4.51), 264 (4.35), 330 (3.83), 344 (3.85), 356 (3.81)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_9\text{P}_2\text{Si}_2\text{W}$: C, 46.35; H, 4.21; N, 2.92. gefunden: C, 45.96; H, 4.31; N, 2.88

{Pentacarbonyl[2-pentamethylcyclopentadienyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-tri-phenylphosphonio-imidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]wolfram(0)} (150)

0.51 g (0.00086 mol) {[2-Pentamethylcyclopentadienyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κ P]pentacarbonylwolfram(0)}, 0.26 g (0.0009 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazen und 0.10 mL (0.00085 mol) Dimethylacetylendicarboxylat werden in 5 mL Toluol gelöst und auf 75 °C erwärmt. Nach 25 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch entfernen des Lösungsmittels der 3. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **150** als gelben Feststoff.

Ausbeute:

77.2 % (0.62 g, 0.00066 mol)

Schmelzpunkt:

87 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

18.1 (d, $^4J_{\text{PP}} = 1.2$ Hz, PPh_3), 105.0 (bs, $^1J_{\text{WP}} = 256.0$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

11.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 11.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 11.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 12.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 13.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 0.9$ Hz, $\text{Cp}^*\text{-CH}_3$), 52.1 (s,

OCH₃), 52.5 (s, OCH₃), 62.6 (dd, ¹J_{PC} = 6.1 Hz, ⁵J_{PC} = 0.5 Hz, C1-Cp*), 127.3 (d, ¹J_{PC} = 100.8 Hz, ipso-Ph), 128.7 (d, ³J_{PC} = 12.5 Hz, meta-Ph), 132.5 (d, ⁴J_{PC} = 2.9 Hz, para-Ph), 133.4 (d, ²J_{PC} = 10.1 Hz, ortho-Ph), 137.1 (s, Cp*), 137.2 (d, J_{PC} = 3.0 Hz, Cp*), 139.4 (d, ⁴J_{PC} = 6.7 Hz, Cp*), 140.0 (d, ⁴J_{PC} = 5.9 Hz), 149.4 (dd, ²J_{PC} = 26.1 Hz, ³J_{PC} = 18.9 Hz, PCC), 151.6 (dd, ²J_{PC} = 4.4 Hz, ³J_{PC} = 2.7 Hz, PCC), 163.8 (dd, ²J_{PC} = 10.7 Hz, ⁵J_{PC} = 2.3 Hz, CO₂CH₃), 165.4 (dd, ³J_{PC} = 14.5 Hz, ⁴J_{PC} = 1.0 Hz, CO₂CH₃), 166.5 (dd, ²J_{PC} = 11.7 Hz, ²J_{PC} = 5.5 Hz, PNC), 196.5 (d, ²J_{PC} = 7.4 Hz, ¹J_{WC} = 126.5 Hz, *cis*-CO), 199.5 (d, ²J_{PC} = 25.4 Hz, *trans*-CO)

¹H-NMR (CDCl₃, 20°C):

0.83 (d, 3H, ³J_{PH} = 15.0 Hz, Cp*C1-CH₃), 1.25 (bs, 3H, Cp*-CH₃), 1.52 (bs, 3H, Cp*-CH₃), 1.66 (dd, 3H, ⁵J_{PH} = 4.2 Hz, ⁵J_{HH} = 1.2 Hz Cp*-CH₃), 1.67 (dd, 3H, ⁵J_{PH} = 4.3 Hz, ⁵J_{HH} = 1.2 Hz Cp*-CH₃), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 3.94 (s, 3H, OCH₃), 7.44 (m_c, 6H, m-Ph), 7.55 (m_c, 6H, p-Ph), 7.80 (m_c, 6H, o-Ph)

MS (EI, 70 eV, ¹⁸⁴W):

m/z (%) = 934 (1) [M]⁺, 903 (1) [M-OCH₃]⁺, 799 (100) [M-Cp*]⁺, 771 (18) [M-Cp*-CO]⁺, 743 (45) [M-Cp*-2CO]⁺, 687 (40) [M-Cp*-4CO]⁺, 659 (90) [M-Cp*-5CO]⁺, 631 (35) [M-Cp*-6CO]⁺, 262 (20) [PPh₃]⁺, 183 (30) [PPh₂-H₂]⁺

MS (*pos.*-FAB(NBA), ¹⁸⁴W):

m/z (%) = 935 (10) [M+H]⁺, 303 (60) [Ph₃PNCN+H]⁺, 262 (80) [PPh₃]⁺, 183 (75) [PPh₂-H₂]⁺

IR (KBr, cm⁻¹):

$\tilde{\nu}$ = 2069 (vs, CO), 1980 (vs, CO), 1931 (s, CO), 1741 (vs, CO₂), 1719 (vs, CO₂)

UV-Vis (H₃CCN):

λ (lg ϵ) = 228 (4.90), 248 (4.64), 274 (4.15), 300 (3.86), 324 (3.84), 360 (3.71), 380 (3.52)

Elementaranalyse: berechnet für C₄₀H₃₆N₂O₉P₂W: C, 51.41; H, 3.88; N, 3.00. gefunden: C, 51.26; H, 4.23; N, 3.20

{[2-(1,4,5,6,7-pentamethyl-2,3-bis(methoxycarbonyl)norbornadiene-7]di-7-yl)-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]pentacarbonyl wolfram(0)} (151)

0.60 g (0.001 mol) {[2-Pentamethylcyclopentadienyl-3-phenyl-2*H*-azaphosphiren- κ P]pentacarbonylwolfram(0)}, 0.30 g (0.001 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaaen und 0.14 mL (0.001 mol) Dimethylacetylendicarboxylat werden in 6 mL Toluol gelöst und auf 65 °C erwärmt. Nach 20h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, Petrolether:Diethylether 20:80) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **151** als gelben Feststoff.

Ausbeute:

79.0 % (0.85 g, 0.00078 mol)

Schmelzpunkt:

152 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

18.5 (d, $^4J_{\text{PP}} = 1.3$ Hz, PPh_3), 97.0 (d, $^4J_{\text{PP}} = 1.3$ Hz, $^1J_{\text{WP}} = 242.6$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

9.0 (s, $\text{sp}^3\text{C}-\text{CH}_3$), 11.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, $\text{sp}^3\text{C}-\text{CH}_3$), 11.5 (s, $\text{sp}^2\text{C}-\text{CH}_3$), 12.4 (s, $\text{sp}^2\text{C}-\text{CH}_3$), 16.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18.4$ Hz, $\text{sp}^3\text{C}-\text{CH}_3$), 51.6 (s, OCH_3 -Norbor.), 51.7 (s, OCH_3 -Norbor.), 52.3 (s, OCH_3), 52.5 (s, OCH_3), 66.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz, sp^3C -Norbor.), 68.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, sp^3C -Norbor.), 90.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, sp^3C -Norbor.), 126.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 100.3$ Hz, ipso-Ph), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, meta-Ph), 132.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, para-Ph), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, ortho-Ph), 145.3 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 26.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 19.1$ Hz, PCC), 146.3 (s, sp^2C -Norbor.), 147.7 (s, sp^3C -Norbor.), 149.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz, sp^2C -Norbor.), 151.0 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, PCC), 156.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, sp^2C -Norbor.), 161.9 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, CO_2CH_3), 165.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, CO_2CH_3 -Norbor.), 165.4 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, $^5J_{\text{PC}} = 0.9$ Hz, CO_2CH_3), 165.8 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, PNC), 166.0 (s, CO_2CH_3 -Norbor.), 197.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 127.3$ Hz, *cis*-CO), 199.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 23.6$ Hz, *trans*-CO)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C):

0.08 (s, 3H, $\text{sp}^3\text{C-CH}_3$), 1.37 (d, 3H, $^3J_{\text{PH}} = 15.7 \text{ Hz}$, $\text{sp}^3\text{C-CH}_3$), 1.45 (s, 3H, $\text{sp}^2\text{C-CH}_3$), 1.49 (s, 3H, $\text{sp}^2\text{C-CH}_3$), 1.59 (s, 3H, $\text{sp}^3\text{C-CH}_3$), 3.63 (s, 3H, $\text{OCH}_3\text{-Norbor.}$), 3.66 (s, 3H, $\text{OCH}_3\text{-Norbor.}$), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 3.98 (s, 3H, OCH_3), 7.46 (m_c , 6H, meta-Ph), 7.57 (m_c , 3H, para-Ph), 7.80 (m_c , 6H, ortho-Ph)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 1076 (7) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 752 (30) $[\text{M-W(CO)}_5]^+$, 277 (100) $[\text{Nor.}]^+$, 262 (78) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (55) $[\text{PPh}_2\text{-H}_2]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2079$ (vs, CO), 1988 (vs, CO), 1939 (s, CO), 1735 (vs, CO_2), 1724 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 230 (4.89), 258 (4.48), 272 (4.30), 284 (4.17), 296 (4.10), 316 (3.89), 340 (3.65), 360 (3.39)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{P}_2\text{W}$: C, 51.32; H, 3.93; N, 2.60. gefunden: C, 49.77; H, 4.04; N, 2.54

{[2,3,6,7,12-pentamethyl-10-triphenylphosphonioimidoyl-4,5,8,9-tetra-kis(methoxycarbonyl)-1-aza-11-phospha-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-diene- κ P]pentacarbonylwolfram(0)} (152)

0.37 g (0.00034 mol) von Verbindung **151** werden in 1.8 mL Xylol gelöst und auf 120°C erwärmt. Nach 100 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 8 cm, Silicagel, -10°C , n -Pentan:Diethylether 10:30) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **152** als hell gelben Feststoff. Welcher aus Diethylether umkristallisiert wurde.

Ausbeute:

52.9 % (0.2 g, 0.00018 mol)

Schmelzpunkt:

142 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

1.3 (s, PPh_3), 158.4 (s, $^1J_{\text{WP}} = 269.9$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

9.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, CH_3), 10.7 (s, CH_3), 13.3 (bs, CH_3), 13.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, CH_3), 15.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, CH_3), 50.3 (s, OCH_3), 51.3 (d, $^5J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, OCH_3), 52.0 (s, OCH_3), 52.1 (s, OCH_3), 61.4 (bd, $^2J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz, $\text{sp}^3\text{-C}$), 68.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, $\text{sp}^3\text{-C}$), 68.9 (s, $\text{sp}^3\text{-C}$), 73.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 13.6$ Hz, $\text{sp}^3\text{-C}$), 74.5 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, $\text{sp}^3\text{-C}$), 85.6 (bd, $^2J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, $\text{sp}^3\text{-C}$), 98.6 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, PCC), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, meta-Ph), 130.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 105.7$ Hz, ipso-Ph), 132.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, para-Ph), 132.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, ortho-Ph), 141.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz, $\text{sp}^2\text{-C}$), 142.6 (bd, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, $\text{sp}^2\text{-C}$), 159.8 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, PNC), 164.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 0.4$ Hz, CO_2CH_3), 165.0 (s, CO_2CH_3), 166.1 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, $^5J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz CO_2CH_3), 169.3 (bs, CO_2CH_3), 195.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.8$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 125.4$ Hz, *cis*-CO), 197.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 29.9$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.65 (s, 3H, CH_3), 0.74 (s, 3H, CH_3), 1.00 (d, 3H, $^3J_{\text{PH}} = 15.4$ Hz, CH_3), 1.07 (s, 3H, CH_3), 1.35 (s, 3H, CH_3), 3.55 (s, 3H, OCH_3), 3.68 (s, 3H, OCH_3), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 7.47 (m_c , 6H, meta-Ph), 7.56 (m_c , 3H, para-Ph), 7.82 (m_c , 5H, ortho-Ph)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 1076 (10) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 934 $[\text{M-DMAD}]^{+\bullet}$, 752 (15) $[\text{M-W(CO)}_5]^{+\bullet}$, 277 (30) $[\text{HNPPH}_3]^+$, 262 (48) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (46) $[\text{PPh}_2\text{-H}_2]^+$, 28 (100) $[\text{CO}]^{+\bullet}$

MS (*pos.*-DCI(NH_3), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 1077 (21) $[\text{M+H}]^+$

MS (*neg.*-DCI(NH_3), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 1076 (12) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 814 (38) $[\text{M-PPh}_3]^{+\bullet}$, 324 (62) $[\text{W(CO)}_5]^{+\bullet}$

MS (*pos.*-FAB(NBA), ^{184}W):

m/z (%) = 1077 (18) $[\text{M+H}]^+$, 262 (20) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (20) $[\text{PPh}_2\text{-H}_2]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2074$ (s, CO), 1990 (s, CO), 1939 (vs, CO), 1929 (vs, CO), 1742 (s, CO_2), 1732 (s, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 232 (4.93), 252 (4.51), 264 (4.35), 276 (4.22), 300 (4.09), 318 (3.92), 332 (3.85), 356 (3.76)

MS (EI, 70 eV, ^{182}W):

Präzisionsmasse (Resolution = 10000, 10 %-valley-definition):

Ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{P}_2$ ^{182}W : 1074.1644; gefunden: 1074.1652 (-0.7 ppm)

{[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-4-ethoxycarbonyl-5-(N-triphenylphosphonio-imidoyl)-2H-1,2-azaphosphol- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (162)

0.62 g (0.001 mol) {[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3-phenyl-2H-azaphosphiren- κP]pentacarbonylwolfram(0)}, 0.32 g (0.001 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaaazen und 0.11 mL (0.001 mol) Acetylen-carbonsäureethylester werden in 6 mL Toluol gelöst und auf 75 °C erwärmt. Nach 180 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 3. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **162** als weiß-braunen Feststoff.

Ausbeute:

23.0 % (0.21 g, 0.00023 mol)

Schmelzpunkt:

68 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

15.0 (s, PPh_3), 72.2 (s, $^1\text{J}_{\text{WP}} = 236.1$ Hz, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 29.8$ Hz, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 7.3$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

2.2 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.5 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 14.3 (s, CH_2CH_3), 22.3 (s, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 61.0 (s, CH_2CH_3), 128.3 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 100.9$ Hz, ipso-Ph), 128.6 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 12.4$

Hz, meta-Ph), 132.2 (d, $^4J_{PC} = 2.7$ Hz, para-Ph), 133.4 (d, $^2J_{PC} = 10.1$ Hz, ortho-Ph), 140.3 (d, $^{2+3}J_{PC} = 17.4$ Hz, PCC), 157.0 (d, $^1J_{PC} = 8.1$ Hz, PCC), 164.6 (d, $^3J_{PC} = 19.8$ Hz, $CO_2CH_2CH_3$), 167.0 (s, PNC), 197.5 (d, $^2J_{PC} = 7.2$ Hz, *cis*-CO), 200.6 (d, $^2J_{PC} = 19.9$ Hz, *trans*-CO)

1H -NMR ($CDCl_3$, 20°C):

0.00 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.15 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$), 0.85 (d, $^2J_{PH} = 7.8$ Hz, 1H, $CH(Si(CH_3)_3)$), 1.30 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 4.31 (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 7.36 (m_c, 5H, Ph), 7.45 (m_c, 3H, Ph), 7.72 (m_c, 7H, Ph), 8.03 (dd, $^2J_{PH} = 29.8$ Hz, $^5J_{PH} = 4.0$ Hz, 1H, PCH)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 914 (8) $[M]^+$, 886 (12) $[M-CO]^+$, 858 (100) $[M-2CO]^+$, 830 (62) $[M-3CO]^+$, 802 (50) $[M-4CO]^+$, 774 (94) $[M-5CO]^+$, 700 (33) $[M-5CO, -CO_2CH_2CH_3, -H]^+$, 590 (28) $[M-W(CO)_5]^+$, 262 (72) $[PPh_3]^+$, 183 (58) $[PPh_2-H_2]^+$, 73 (40) $[Si(CH_3)_3]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2066$ (s, CO), 1973 (s, CO), 1933 (w, CO), 1902 (w, CO), 1716 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 228 (4.82), 238 (4.76), 244 (4.65), 250 (4.57), 256 (4.47), 268 (4.21), 316 (4.00), 340 (3.92), 364 (3.72)

{[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-2-methyl-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ^P]pentacarbonylwolfram(0)} (197)

0.85 g (0.0014 mol) des 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **12**, 0.60 g (0.002 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazen und 0.28 mL (0.002 mol) Dimethylacetylen-dicarboxylat werden in 7.5 mL Xylol gelöst und auf 125 °C erwärmt. Nach 60 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand zweimal säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 20:80) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **197** als gelben Feststoff.

Ausbeute:

81.0 % (0.92 g, 0.0011 mol)

Schmelzpunkt:

161 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

20.4 (s, PPh_3), 76.2 (s, $^1J_{\text{WP}} = 246.9$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

21.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 26.2$ Hz, PCH_3), 52.6 (s, OCH_3), 52.7 (s, OCH_3), 126.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 100.7$ Hz, ipso-Ph), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, meta-Ph), 132.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, para-Ph), 133.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, ortho-Ph), 149.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 26.2$ Hz, PCC), 151.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, PCC), 162.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, PNC), 165.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15.8$ Hz, CO_2CH_3), 167.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz, CO_2CH_3), 196.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, *cis*-CO), 200.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 21.5$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

1.67 (d, $^1J_{\text{PH}} = 7.6$ Hz, 3H, PCH_3), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 4.01 (s, 3H, OCH_3), 7.45 (m_c, 7H, Ph), 7.56 (m_c, 3H, Ph), 7.76 (m_c, 5H, Ph)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 814 (10) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 758 (22) $[\text{M}-2\text{CO}]^{+\bullet}$, 730 (40) $[\text{M}-3\text{CO}]^{+\bullet}$, 702 (95) $[\text{M}-4\text{CO}]^{+\bullet}$, 262 (98) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (100) $[\text{PPh}_2\text{-H}_2]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2070$ (vs, CO), 1989 (vs, CO), 1943 (s, CO), 1933 (s, CO), 1916 (s, CO), 1747 (vs, CO_2), 1724 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 230 (4.99), 240 (4.83), 248 (4.64), 260 (4.44), 272 (4.07), 284 (3.85), 308 (3.80), 326 (3.85), 344 (3.82)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9\text{P}_2\text{W}$: C, 45.72; H, 2.97; N, 3.44. gefunden: C, 45.58; H, 3.13; N, 3.35

{[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-2-phenyl-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]pentacarbonylwolfram(0)} (198)

0.6 g (0.0009 mol) 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **13**, 0.30 g (0.001 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazen und 0.12 mL (0.0009 mol) Dimethylacetylen-dicarboxylat werden in 5.5 mL Xylol gelöst und auf 125 °C erwärmt. Nach 180 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 20:80) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **198** als gelben Feststoff.

Ausbeute:

58.3 % (0.46 g, 0.00053 mol)

Schmelzpunkt:

67 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

20.9 (s, PPh_3), 81.6 (s, $^1J_{\text{WP}} = 253.1$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

52.5 (s, OCH_3), 52.8 (s, OCH_3), 126.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 100.6$ Hz, ipso- Ph_3P), 128.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, ortho-Ph), 128.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, meta- Ph_3P), 130.2 (s, para-Ph), 130.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, meta-Ph), 132.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, para- Ph_3P), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, ortho- Ph_3P), 134.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 39.7$ Hz, ipso-Ph), 148.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 26.1$ Hz, PCC), 150.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 6.7$ Hz, PCC), 162.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, CO_2CH_3), 165.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 16.2$ Hz, CO_2CH_3), 169.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, PNC), 196.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, *cis*-CO), 199.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 22.6$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

3.72 (s, 3H, OCH_3), 3.91 (s, 3H, OCH_3), 7.08 (m_c , 5H, Ph), 7.40 (m_c , 3H, Ph), 7.45 (m_c , 7H, Ph), 7.78 (m_c , 5H, Ph)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 876 (12) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 848 (10) $[\text{M-CO}]^{+\bullet}$, 820 (28) $[\text{M-2CO}]^{+\bullet}$, 792 (54) $[\text{M-3CO}]^{+\bullet}$, 764 (46) $[\text{M-4CO}]^{+\bullet}$, 736 (100) $[\text{M-5CO}]^{+\bullet}$, 262 (68) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (64) $[\text{PPh}_2\text{-H}_2]^+$, 77 (4) $[\text{Ph}]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2071$ (s, CO), 1962 (s, CO), 1935 (vs, CO), 1913 (vs, CO), 1742 (s, CO_2), 1722 (s, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 218 (4.96), 226 (4.99), 248 (4.68), 260 (4.50), 270 (4.28), 276 (4.16), 324 (3.87), 340 (3.87), 360 (3.76)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_9\text{P}_2\text{W}$: C, 49.34; H, 2.99; N, 3.20. gefunden: C, 49.23; H, 3.10; N, 3.12

{[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-2-(2-cyanoethyl)-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ^2]pentacarbonylwolfram(0)} (199)

1.25 g (0.00195 mol) 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **191**, 1.18 g (0.0039 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazen und 0.56 mL (0.0039 mol) Dimethylacetylen-dicarboxylat werden in 11.5 mL Xylol gelöst und auf 125 °C erwärmt. Nach 60 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand zweimal säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 20:80) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **199** als gelben Feststoff.

Ausbeute:

78.2 % (1.3 g, 0.0015 mol)

Schmelzpunkt:

152 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

21.3 (s, PPh_3), 79.6 (s, $^1J_{\text{WP}} = 255.1$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

11.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 30.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 52.7 (s, OCH_3), 52.8 (s, OCH_3), 118.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.9$ Hz, $-\text{CN}$), 126.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 100.7$ Hz, ipso-Ph), 128.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, meta-Ph), 132.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, para-Ph), 133.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, ortho-

Ph), 148.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, PCC), 150.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 25.8$ Hz, PCC), 161.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, CO_2CH_3), 164.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 16.1$ Hz, CO_2CH_3), 169.2 (s, PNC), 195.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, *cis*-CO), 198.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 23.3$ Hz, *trans*-CO)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 20°C):

1.51 (m_c, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.23 (m_c, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 3.77 (s, 3H, OCH_3), 4.02 (s, 3H, OCH_3), 7.48 (m_c, 7H, Ph), 7.58 (m_c, 3H, Ph), 7.79 (m_c, 5H, Ph)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 853 (6) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 797 (32) $[\text{M}-2\text{CO}]^{+\bullet}$, 713 (90) $[\text{M}-5\text{CO}]^{+\bullet}$, 262 (58) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (100) $[\text{PPh}_2\text{-H}_2]^+$, 73 (46) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$

MS (*pos.*-CI(NH_3), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 958 (39) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 635 (74) $[\text{M}+\text{H}-\text{W}(\text{CO})_5]^+$, 263 (100) $[\text{PPh}_3+\text{H}]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2075$ (vs, CO), 1983 (vs, CO), 1945 (s, CO), 1921 (s, CO), 1907 (s, CO), 1742 (vs, CO_2), 1717 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 230 (4.99), 248 (4.63), 260 (4.44), 270 (4.18), 280 (3.98), 324 (3.90), 346 (3.87), 376 (3.63), 406 (3.36)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_9\text{P}_2\text{W}$: C, 46.45; H, 2.95; N, 4.92. gefunden: C, 47.69; H, 3.26; N, 4.96

{[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-2-(2-ethoxycarbonylethyl)-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]pentacarbonylwolfram(0)} (200)

0.88 g (0.0013 mol) 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **192**, 0.60 g (0.002 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazen und 0.28 mL (0.002 mol) Dimethylacetylen-dicarboxylat werden in 7.5 mL Xylol gelöst und auf 125°C erwärmt. Nach 70 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand zweimal säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10°C , *n*-Pentan:Diethylether 20:80) gereinigt. Durch

Entfernen des Lösungsmittels der 1. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **200** als gelben Feststoff.

Ausbeute:

87.2 % (1.02 g, 0.0011 mol)

Schmelzpunkt:

113 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

20.6 (s, PPh_3), 81.6 (s, $^1J_{\text{WP}} = 249.8$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

14.1 (s, CH_2CH_3), 27.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 30.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 23.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 52.5 (s, OCH_3), 52.6 (s, OCH_3), 60.6 (s, OCH_2CH_3), 126.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 100.7$ Hz, ipso-Ph), 128.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, meta-Ph), 132.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, para-Ph), 133.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, ortho-Ph), 149.5 (s, PCC), 161.8 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, PCC), 161.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz PNC), 165.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15.3$ Hz, CO_2CH_3), 168.5 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 171.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, CO_2CH_3), 195.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, *cis*-CO), 199.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 22.1$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

1.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.70 (m_c, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.22 (m_c, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.35 (s, 3H, OCH_3), 3.92 (s, 3H, OCH_3), 3.98 (m_c, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.38 (m_c, 7H, Ph), 7.48 (m_c, 3H, Ph), 7.70 (m_c, 5H, Ph)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 900 (2) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 872 (60) $[\text{M}-\text{CO}]^{+\bullet}$, 844 (100) $[\text{M}-2\text{CO}]^{+\bullet}$, 760 (8) $[\text{M}-5\text{CO}]^{+\bullet}$, 262 (96) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (60) $[\text{PPh}_2\text{-H}_2]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2073$ (vs, CO), 1962 (vs, CO), 1946 (s, CO), 1920 (s, CO), 1743 (vs, CO_2), 1720 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 230 (5.00), 248 (4.66), 260 (4.46), 270 (4.17), 282 (3.92), 294 (3.88), 326 (3.90), 368 (3.69), 390 (3.46)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{P}_2\text{W}$: C, 46.69; H, 3.36; N, 3.11. gefunden: C, 46.67; H, 3.44; N, 3.07

{[2-Phenyl-4-ethoxycarbonyl-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]pentacarbonylwolfram(0)} (201)

0.6 g (0.0009 mol) des 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **13**, 0.27 g (0.0009 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazen und 0.10 mL (0.0009 mol) Acetylcarbonsäure-ethylester werden in 6 mL Xylol gelöst und auf 125 °C erwärmt. Nach 180 min. wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 20:80) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **201** als braunen Feststoff.

Ausbeute:

25.6 % (0.19 g, 0.00023 mol)

Schmelzpunkt:

75 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

20.6 (s, PPh_3), 71.6 (s, $^1J_{\text{WP}} = 243.2$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

14.5 (s, CH_2CH_3), 61.6 (s, CH_2CH_3), 127.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 100.2$ Hz, ipso- Ph_3P), 128.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.9$ Hz, ortho-Ph), 129.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, meta- Ph_3P), 129.9 ($^3J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, meta-Ph), 130.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.0$ Hz, para-Ph), 132.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, para- Ph_3P), 133.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, ortho- Ph_3P), 136.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 41.7$ Hz, ipso-Ph), 141.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 17.4$ Hz, PCC), 141.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17.6$ Hz, PCC), 155.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, PNC), 164.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 18.8$ Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 196.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, *cis*-CO), 200.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20.5$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

1.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 4.34 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 7.25 (m_c, 5H, Ph), 7.53 (m_c, 5H, Ph), 7.62 (m_c, 3H, Ph), 7.92 (m_c, 7H, Ph), 8.06 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4.2$ Hz, PCH)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 832 (6) $[\text{M}]^+$, 804 (10) $[\text{M-CO}]^+$, 776 (40) $[\text{M-2CO}]^+$, 748 (38) $[\text{M-3CO}]^+$, 720 (44) $[\text{M-4CO}]^+$, 692 (100) $[\text{M-5CO}]^+$, 262 (90) $[\text{PPh}_3]^+$, 183 (100) $[\text{PPh}_2\text{-H}_2]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2071$ (s, CO), 1995 (vs, CO), 1983 (vs, CO), 1926 (s, CO), 1906 (s, CO), 1731 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 226 (4.98), 248 (4.68), 264 (4.39), 282 (4.03), 312 (4.04), 336 (3.90)

{[4-Methyl-5-methylen-2-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)- Δ^2 -2,3,4-oxazaphospholen- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (208)

0.039 g (0.0006 mol) 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **12**, 0.036 g (0.00012 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazen und 0.2 mL (40 % in *n*-Hexan) Ethoxyacetylen werden in 0.2 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst und auf 120°C erwärmt. Achtung, die Reaktion wird am besten in einem Bombenrohr durchgeführt, da ein Überdruck entsteht!

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

21.6 (s, PPh_3), 62.7 (s, $^1J_{\text{WP}} = 258.8$ Hz)

{[4-Phenyl-5-methylen-2-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)- Δ^2 -2,3,4-oxazaphospholen- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (209)

0.8 g (0.0012 mol) 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **13**, 0.725 g (0.0024 mol) *N*-Cyano-triphenyl- λ^5 -phosphaazen und 4.0 mL (40 % in *n*-Hexan) Ethoxyacetylen werden in 4.0 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst und auf 125°C erwärmt. Achtung, die Reaktion wird am besten in einem Bombenrohr durchgeführt, da ein Überdruck entsteht! Nach 45 min. wird das Lösungsmittel weitestgehend im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10°C ,

Pentan:Diethylether 100:40) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 3. Fraktion im Hochvakuum und Umkristallisation aus Tetrahydrofuran erhielt man **209** als rotbraunes Öl.

Ausbeute:

85.9 % (0.8 g, 0.001 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

24.6 (s, PPh_3), 69.0 (s, $^1\text{J}_{\text{WP}} = 266.6$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

96.5 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 18.5$ Hz, $=\text{CH}_2$), 126.3 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 102.6$ Hz, ipso- Ph_3P), 127.8 (d, $^4\text{J}_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, para-Ph), 128.1 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, meta-Ph), 128.2 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, ortho-Ph), 128.8 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 61.4$ Hz, ipso-Ph), 128.7 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, meta- Ph_3P), 132.7 (d, $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, para- Ph_3P), 133.2 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, ortho- Ph_3P), 161.5 (dd, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 20.1$ Hz, $^4\text{J}_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, PCO), 164.6 (dd, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 6.0$ Hz, PNC), 196.2 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, $^1\text{J}_{\text{WC}} = 126.0$ Hz, *cis*-CO), 200.0 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 23.7$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

4.68 (dd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 6.1$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.02 (dd, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 22.8$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 7.00 (m_c, 5H, Ph), 7.25 (m_c, 10H, Ph), 7.58 (m_c, 5H, Ph)

MS (*pos.*-DCI(NH_3), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 776 (60) $[\text{M}]^{+\bullet}$

MS (*neg.*-DCI(NH_3), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 776 (18) $[\text{M}]^{-\bullet}$, 748 (32) $[\text{M}-\text{CO}]^{-\bullet}$, 324 (100) $[\text{W}(\text{CO})_5]^{-\bullet}$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2047$ (s, CO), 2011 (s, CO), 1947 (vs, CO), 1921 (vs, CO)

N-Cyano-triphenyl UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 228 (4.85), 250 (4.51), 262 (4.33), 270 (4.18), 282 (3.88)

{[4-(2-Ethoxycarbonyl-ethyl)-5-methylen-2-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)- Δ^2 -2,3,4-oxazaphospholen- κ^P]pentacarbonylwolfram(0)} (210)

0.41 g (0.0006 mol) 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **192**, 0.36 g (0.0012 mol) λ^5 -phosphaazen und 2.0 mL (40 % in *n*-Hexan) Ethoxyacetylen werden in 2.0 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst und auf 120 °C erwärmt. Achtung, die Reaktion wird am besten in einem Bombenrohr durchgeführt, da ein Überdruck entsteht! Nach 35 min. wird das Lösungsmittel weitestgehend im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 4 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, 20 °C, Petrolether:Diethylether 100:40) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 7. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **210** als rotbraunes Öl.

Ausbeute:

50.0 % (0.24 g, 0.0003 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

23.6 (s, PPh_3), 72.0 (s, $^1J_{\text{WP}} = 264.0$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 20.9$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

15.2 (s, CH_2CH_3), 29.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 37.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 18.1$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 61.8 (s, OCH_2CH_3), 97.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17.1$ Hz, $=\text{CH}_2$), 127.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 102.7$ Hz, ipso-Ph), 129.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz, meta-Ph), 133.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, para-Ph), 134.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, ortho-Ph), 160.4 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 19.2$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, PCO), 165.1 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, PNC), 173.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 197.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 125.6$ Hz, *cis*-CO), 200.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 23.5$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

1.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.74 (m_c, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.14 (m_c, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.99 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.63 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.4$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.22 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 22.3$ Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 7.40 (m_c, 5H, Ph), 7.51 (m_c, 3H, Ph), 7.73 (m_c, 7H, Ph)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 774 (5) $[\text{M}-\text{CO}]^{+\bullet}$, 746 (17) $[\text{M}-2\text{CO}]^{+\bullet}$, 261 (100) $[\text{PPh}_3-\text{H}]^+$

4.3.3 Dreikomponentenreaktionen mit 1-Piperidinonitril

{[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-2-(2-ethoxycarbonylethyl)-5-(*N*-piperidino)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ^P]pentacarbonylwolfram(0)} (**214**)

0.90 g (0.00131 mol) des 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **191**, 0.42 mL (0.00393 mol) 1-Piperidinonitril und 0.42 mL (0.00262 mol) Dimethylacetylendicarboxylat werden in 4.5 mL Xylol gelöst und auf 125 °C erwärmt. Nach 23 Stunden wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand zweimal säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -50 °C, *n*-Pentan:Diethylether 90:10) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 1. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **214** als gelbes Öl.

Ausbeute:

45.0 % (0.41 g, 0.00059 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

82.0 (s, $^1J_{\text{WP}} = 253.0$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

14.1 (s, CH_2CH_3), 24.3 (s, Pip), 25.7 (s, Pip), 28.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 23.5$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 48.7 (s, Pip), 52.9 (s, OCH_3), 53.4 (s, OCH_3), 61.0 (s, OCH_2CH_3), 142.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 20.1$ Hz, PCC), 156.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz PNC), 160.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, PCC), 161.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, CO_2CH_3), 165.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.0$ Hz, CO_2CH_3), 171.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 195.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 125.8$ Hz, *cis*-CO), 199.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 23.0$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

1.22 (t, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.64 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.14 (m_c, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.51 (m_c, 4H, Pip), 3.55 (m_c, 6H, Pip), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 4.08 (q, $^3J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

MS (*pos.*-DCI(NH_3), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 709 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$

MS (*neg.*-DCI(NH_3), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 708 (100) $[\text{M}]^\bullet$, 324 (10) $[\text{W}(\text{CO})_5]^\bullet$

4.3.4 Dreikomponentenreaktionen mit Dimethylcyanamid

{[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-2-(2-ethoxycarbonylethyl)-5-(dimethylamino)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]pentacarbonylwolfram(0)} (215)

1.05 g (0.0015 mol) 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **192**, 0.315 mL (0.0045 mol) Dimethylcyanamid und 0.42 mL (0.003 mol) Dimethylacetylendicarboxylat werden in 4.5 mL Xylol gelöst und auf 125 °C erwärmt. Nach 16 Stunden wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 7 cm, Silicagel, 20 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **215** als gelbes Öl.

Ausbeute:

57.9 % (0.58 g, 0.00087 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

81.1 (s, $^1J_{\text{WP}} = 253.2$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

13.1 (s, CH_2CH_3), 26.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 28.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 23.6$ Hz, - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 38.7 (bs, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 52.0 (s, OCH_3), 52.5 (s, OCH_3), 60.0 (s, OCH_2CH_3), 141.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 19.9$ Hz, PCC), 155.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz PNC), 160.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, CO_2CH_3), 160.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, PCC), 164.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz, CO_2CH_3), 170.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 194.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 109.8$ Hz, *cis*-CO), 198.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 22.8$ Hz, $^1J_{\text{WC}} = 146.3$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

1.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 3H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.24 (m_c, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.51 (m_c, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.10 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 4.02 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)

{[2-(2-Ethoxycarbonylethyl)-4-ethoxycarbonyl-5-(dimethylamino)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]pentacarbonylwolfram(0)} (216, 217)

0.7 g (0.001 mol) 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexes **191**, 0.21 mL (0.003 mol) Dimethylcyanamid und 0.22 mL (0.002 mol) Acetylencarbonsäureethylester werden in 3 mL Xylol gelöst und auf 125 °C erwärmt. Nach 20 Stunden wird das Lösungsmittel im

Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Diethylether 20:80) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **216** und **217** als rotbraunes Öl.

Ausbeute:

31.3 % (0.195 g, 0.00031 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

77.2 (s, $^1J_{\text{WP}} = 244.3$ Hz) Nebenprodukt

83.8 (s, $^1J_{\text{WP}} = 248.8$ Hz) Hauptprodukt

Da es sich bei dem Gemisch um zwei Isomere handelt konnten die anderen NMR-Daten nur unzureichend ausgewertet werden, so dass hier keine Deutung vorgenommen werden soll.

4.4 Reaktionen an 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen

2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol (251)

0.83 g (0.000866 mol) des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **138c** und 0.35 g (0.0009 mol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan werden in 4 mL Toluol gelöst und auf 105 °C erwärmt. Nach 90 Stunden wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Die Lösung wird in etwa 60 mL kaltes *n*-Pentan (-50 °C) gegeben und kalt abgefiltert. Das Filtrat wird im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt und säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 2 cm, silanisiertes Silicagel, -50 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **251** als gelben Feststoff.

Ausbeute:

18.2 % (0.1 g, 0.000158 mol)

Schmelzpunkt:

105 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

15.9 (d, $^4J_{\text{PP}} = 2.3 \text{ Hz}$, PPh_3), 79.1 (bs)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

1.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.6 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 22.4 (s, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 51.9 (s, OCH_3), 52.3 (s, OCH_3), 127.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 43.8 \text{ Hz}$, ipso-Ph), 128.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.9 \text{ Hz}$, PNC), 128.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.3 \text{ Hz}$, meta-Ph), 131.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8 \text{ Hz}$, para-Ph), 133.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.9 \text{ Hz}$, ortho-Ph), 144.5 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 56.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PC}} = 26.2 \text{ Hz}$, PCC), 158.2 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 41.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PC}} = 2.1 \text{ Hz}$, PCC), 164.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.0 \text{ Hz}$, CO_2CH_3), 167.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.8 \text{ Hz}$, CO_2CH_3)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.06 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.07 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (d, $^2J_{\text{PH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 3.77 (s, 3H, OCH_3), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.40 (m_c, 5H, Ph), 7.44 (m_c, 3H, Ph), 7.81 (m_c, 7H, Ph)

MS (*pos.*-DCI(NH_3), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 635 (8) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 263 (50) $[\text{PPh}_3+\text{H}]^+$

MS (*neg.*-DCI(NH_3), ^{35}Cl , ^{184}W):

m/z (%) = 634 (40) $[\text{M}]^\bullet$, 475 (100) $[\text{M}-\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]^-$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 1735$ (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 218 (4.54), 228 (4.51), 250 (4.20), 280 (3.91), 320 (3.55)

{[2-Phenyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ^{P}]tricarbonyldiiodowolfram(II)} (252)

0.33 g (0.000375 mol) des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **198** werden in 3.75 mL Dichlormethan gelöst und mit 0.10 g (0.000375 mol) Iod bei Raumtemperatur versetzt. Die Lösung wird 30 min. gerührt, das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 2 cm, Silicagel, 20°C , Dichlormethan) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **252** als rot-violetten Feststoff.

Ausbeute:

23.0 % (0.10 g, 0.000085 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

24.6 (s, PPh_3), 60.6 (s, $^1J_{\text{WP}} = 242.0$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

52.8 (s, OCH_3), 53.1 (s, OCH_3), 120.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 101.8$ Hz, ipso- Ph_3P), 127.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 48.9$ Hz, ipso-Ph), 128.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, ortho-Ph), 129.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, meta- Ph_3P), 131.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, meta-Ph), 132.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, ortho- Ph_3P), 133.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, para-Ph), 134.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, para- Ph_3P), 141.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20.2$ Hz, PCC), 145.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 35.7$ Hz, PCC), 159.9 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 14.3$ Hz, CO_2CH_3), 160.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, PNC), 161.5 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, CO_2CH_3), 193.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, *cis*-CO), 206.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

3.75 (s, 3H, OCH_3), 3.94 (s, 3H, OCH_3), 7.40 (m_c, 3H, Ph), 7.53 (m_c, 5H, Ph), 7.62 (m_c, 7H, Ph), 7.68 (m_c, 5H, Ph)

{[2-Phenyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]tricarbonyldibromowolfram(II)} (254)

0.33 g (0.000375 mol) des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **198** werden in 3.75 mL Dichlormethan gelöst und auf –30 °C gekühlt. Danach werden 0.12 g (0.000375 mol) Pyridiniumbromid Perbromid hinzugegeben. Die Lösung wird 60 min. bei –30 °C gerührt, das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 2 cm, Silicagel, 20 °C, Dichlormethan) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 1. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **254** als roten Feststoff.

Ausbeute:

23.8 % (0.09 g, 0.000089 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

24.4 (s, PPh_3), 76.0 (s, $^1J_{\text{WP}} = 232.3$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

52.6 (s, OCH_3), 52.8 (s, OCH_3), 120.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 101.8$ Hz, ipso- Ph_3P), 123.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 104.3$ Hz, ipso-Ph), 128.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, ortho-Ph), 129.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.4$ Hz, meta- Ph_3P), 131.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, meta-Ph), 132.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, ortho- Ph_3P), 133.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, para-Ph), 134.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, para- Ph_3P), 143.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20.3$ Hz, PCC), 144.4 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 35.4$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, PCC), 159.8 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 14.2$ Hz, CO_2CH_3), 160.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.4$ Hz, PNC), 161.9 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz, CO_2CH_3), 207.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, *cis*-CO), 210.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz, *trans*-CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

3.73 (s, 3H, OCH_3), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 7.39 (m_c , 3H, Ph), 7.54 (m_c , 5H, Ph), 7.64 (m_c , 7H, Ph), 7.70 (m_c , 5H, Ph)

{[2-Phenyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ^P]pentacarbonylchrom(0)} (138a) und {[2-Phenyl-3,4-bis(methoxy-carbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ^P]pentacarbonylmolybdän(0)} (138b)

Eine Lösung von 0.000063 mol des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexes **138c** wird mit 0.025 g (0.000063 mol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan in 0.3 mL Toluol versetzt. Die Lösung wird 60 Stunden bei 105°C erhitzt und danach mit 0.000125 mol Chrom oder Molybdän-Pentacarbonylacetonitril-Komplex versetzt.

138a:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

14.2 (s, PPh_3), 130.7 (s)

138b:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

14.1 (s, PPh_3), 106.7 (s)

{[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]tricarbonylnickel(0)} (256)

0.83 g (0.000866 mol) des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexes **138c** und 0.35 g (0.0009 mol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan werden in 4 mL Toluol gelöst und auf 105 °C erwärmt. Nach 90 Stunden wird die Lösung mit 0.7 mL Nickeltetracarbonyl versetzt und 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 2 cm, Silicagel, -50 °C, *n*-Pentan:Diethylether 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum und Umkristallisation aus Diethylether bei -20 °C erhielt man **256** als orangen Feststoff.

Ausbeute:

54.0 % (0.31 g, 0.000399 mol)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

17.2 (d, $^4J_{\text{PP}} = 1.1$ Hz, PPh_3), 99.5 (bs)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

2.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 17.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 8.5$ Hz, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 51.8 (s, OCH_3), 52.3 (s, OCH_3), 128.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 100.8$ Hz, ipso-Ph), 128.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, meta-Ph), 132.2 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, para-Ph), 133.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, ortho-Ph), 146.5 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 22.0$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 21.6$ Hz, PCC), 149.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, PNC), 165.4 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 14.0$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz, PCC), 163.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.0$ Hz, CO_2CH_3), 166.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, CO_2CH_3), 194.8 (s, CO), 195.8 (s, CO)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.10 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.13 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.67 (d, $^2J_{\text{PH}} = 5.8$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 3.72 (s, 3H, OCH_3), 3.99 (s, 3H, OCH_3), 7.44 (m, 5H, Ph), 7.55 (m, 3H, Ph), 7.78 (m, 7H, Ph)

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2063$ (vs, CO), 1993 (vs, CO), 1984 (w, CO), 1741 (vs, CO_2), 1720 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 220 (4.62), 230 (4.58), 252 (4.28), 270 (4.13), 284 (3.96), 330 (3.56), 392 (3.49)

2-Bis(trimethylsilyl)methyl)-3,4-bis-(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol-*P*-sulfid (263)

0.5 g (0.00052 mol) des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexes **138c** und 0.25 g (0.0006 mol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan werden in 2.5 mL Toluol gelöst und auf 105 °C erwärmt. Nach 60 Stunden wird die Lösung mit 0.03 g (0.0006 mol) elementaren Schwefel versetzt und 5h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, *n*-Pentan:Dichlormethan 50:50) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 3. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **263** als gelben Feststoff.

Ausbeute:

48.7 % (0.17 g, 0.00025 mol)

Schmelzpunkt:

188 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

20.6 (s, PPh_3), 90.3 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

1.9 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.2 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 22.8 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 38.0$ Hz, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 52.4 (s, OCH_3), 52.5 (s, OCH_3), 126.8 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 100.9$ Hz, ipso-Ph), 128.7 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, meta-Ph), 132.8 (d, $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, para-Ph), 133.4 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, ortho-Ph), 145.3 (dd, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 50.4$ Hz, $^4\text{J}_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, PCC), 147.8 (pt, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 27.1$ Hz, PCC), 153.3 (dd, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 11.7$ Hz, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, PNC), 165.4 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 23.4$ Hz, CO_2CH_3), 167.7 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, CO_2CH_3)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.13 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.18 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 (d, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 5.6$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 3.95 (s, 3H, OCH_3), 7.45 (m_c, 5H, Ph), 7.71 (m_c, 3H, Ph), 7.81 (m_c, 7H, Ph)

MS (EI, 70 eV, ^{184}W):

m/z (%) = 666 (20) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 651 (6) $[\text{M}-\text{CH}_3]^{+\bullet}$, 607 (36) $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}_2]^{+\bullet}$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 1745$ (vs, CO_2), 1715 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ ($\lg \epsilon$) = 220 (4.57), 228 (4.52), 246 (4.20), 278 (3.88), 332 (3.60)

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{SSi}_2$: C, 57.46; H, 6.05; N, 4.20; S, 4.81.
gefunden: C, 54.12; H, 5.54; N, 3.26; S, 5.06.

2-Bis(trimethylsilyl)methyl)-3,4-bis-(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol-*P*-selenid (264)

0.5 g (0.00052 mol) des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexes **138c** und 0.25 g (0.0006 mol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan werden in 2.5 mL Toluol gelöst und auf 105 °C erwärmt. Nach 60 Stunden wird die Lösung mit 0.05 g (0.0006 mol) grauem Selen versetzt und 20h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 10 cm, Silicagel, -10 °C, Diethylether) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **264** als roten Feststoff.

Ausbeute:

30.5 % (0.11 g, 0.000159 mol)

Schmelzpunkt:

179 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

20.7 (s, PPh_3), 75.3 (s, $^1\text{J}_{\text{SeP}} = 723.5$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C):

2.1 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.3 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 23.0 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 27.7$ Hz, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$), 52.4 (s, OCH_3), 52.5 (s, OCH_3), 126.8 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 101.0$ Hz, ipso-Ph), 128.8 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, meta-Ph), 132.6 (d, $^4\text{J}_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, para-Ph), 133.5 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 10.2$ Hz, ortho-Ph), 136.0 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 40.1$ Hz, PCC), 146.3 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 15.9$ Hz, PCC), 162.0 (dd, $^2\text{J}_{\text{PC}} =$

12.0 Hz, $^2J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, PNC), 165.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 23.2$ Hz, CO_2CH_3), 168.0 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, CO_2CH_3)

^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C):

0.11 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.20 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.24 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4.3$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 3.95 (s, 3H, OCH_3), 7.34 (m, 5H, Ph), 7.47 (m, 3H, Ph), 7.78 (m, 7H, Ph)

MS (EI, 70 eV, ^{80}Se):

m/z (%) = 714 (20) $[\text{M}]^{+\bullet}$, 262 (30) $[\text{PPh}_3]^{+\bullet}$, 183 (40) $[\text{PPh}_2\text{-H}_2]^+$

IR (KBr, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 174$ (vs, CO_2), 1716 (vs, CO_2)

UV-Vis (H_3CCN):

λ (lg ϵ) = 218 (4.67), 226 (4.64), 250 (4.25), 286 (3.83), 324 (3.57)

{[4,5-Bis(dimethylamino)-2-methyl-2H-1,3,2-diazaphosphole- κ^P]pentacarbonyl-wolfram(0)} (287)

0.2 g (0.00029 mol) des 2H-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplexes **284** werden in 4 mL Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden 0.039 g (0.000345 mol) Kalium-*tert.*-butanolat hinzugegeben. Nach 20 Minuten werden weitere 0.02g (0.000175 mol) Kalium-*tert.*-butanolat bei Raumtemperatur zugegeben (insgesamt 4 mal) der Reaktionsverlauf wird mittels ^{31}P -NMR kontrolliert. Die Lösung wird orange-rot, trübe und zähflüssig, was zu Problemen bei der ^{31}P -NMR-Kontrolle führen kann. Es entsteht Komplex **286**. Nach insgesamt 5 Stunden werden 1.5 mL Methyljodid bei Raumtemperatur hinzugegeben und die Lösung wird 15 Stunden gerührt. Die Lösung wird ohne entfernen des Lösungsmittels säulenchromatographisch (Durchmesser 2 cm, Schichthöhe 5 cm, Silicagel, 20 °C, Petrolether:Diethylether 30:70) gereinigt. Durch Entfernen des Lösungsmittels der 2. Fraktion im Hochvakuum erhielt man **287** als farblosen Feststoff.

286:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 20°C):

117.5 (s, $^1J_{\text{WP}} = 172.2$ Hz)

MS (*neg.*-CI(CH₄), ¹⁸⁴W):

m/z (%) = 495 (20) [M][•], 467 (10) [M-CO][•], 439 (5) [M-2CO][•], 323 (100) [W(CO)₅-H][•]

287:

Ausbeute:

51.2 % (0.076 g, 0.00015 mol)

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 20°C):

127.6 (s, ¹J_{WP} = 269.5 Hz)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 20°C):

31.0 (d, ¹J_{PC} = 24.0 Hz, PCH₃), 39.6 (s, N(CH₃)₂), 161.5 (d, ²J_{PC} = 5.4 Hz, PNC), 195.3 (d, ²J_{PC} = 8.1 Hz, ¹J_{WC} = 125.6, Hz *cis*-CO), 199.3 (d, ²J_{PC} = 24.0 Hz, *trans*-CO)

¹H-NMR (CDCl₃, 20°C):

1.77 (d, ²J_{PH} = 6.1 Hz, 3H, PCH₃), 2.99 (d, ⁵J_{PH} = 0.7 Hz, N(CH₃)₂)

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexe mittels sterisch anspruchsvoller und/oder gut donierender Nitrilsubstituenten zu stabilisieren und zu isolieren. Diese reaktive Spezies sollte dann zum Aufbau von funktionalisierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexen dienen. Des Weiteren sollten erste Reaktion an den synthetisierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen durchgeführt werden.

Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexe (Abbildung 39) sind inzwischen zu einem wichtigen Synthesebaustein in der Phosphor-Stickstoff-Heterocyclenchemie geworden und wurden zum Aufbau zahlreicher Heterocyclen-Komplexe, wie z.B. 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe verwendet.

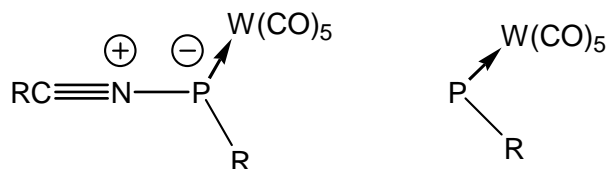


Abbildung 39: Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplex, und Phosphandiyl-Komplex.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit (Kapitel 3.2), wurde versucht mittels geeigneter Nitril-Derivate intermediär gebildete Nitriliumphosphan-Ylid-Wolframkomplexe zu stabilisieren und so eventuell zu charakterisieren und/oder zu isolieren.

Zu diesem Zweck wurden die Nitrile **36-37** und **58-59** (Abbildung 40) synthetisiert, welche in den sogenannten Zweikomponentenreaktionen eingesetzt wurden, wobei die andere Komponente Precursoren für Phosphandiyl-Komplexe waren (Abbildung 39).

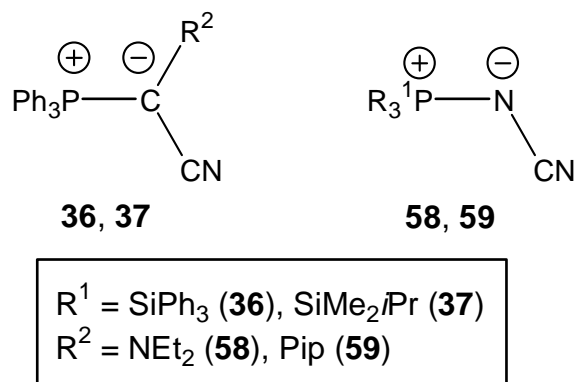
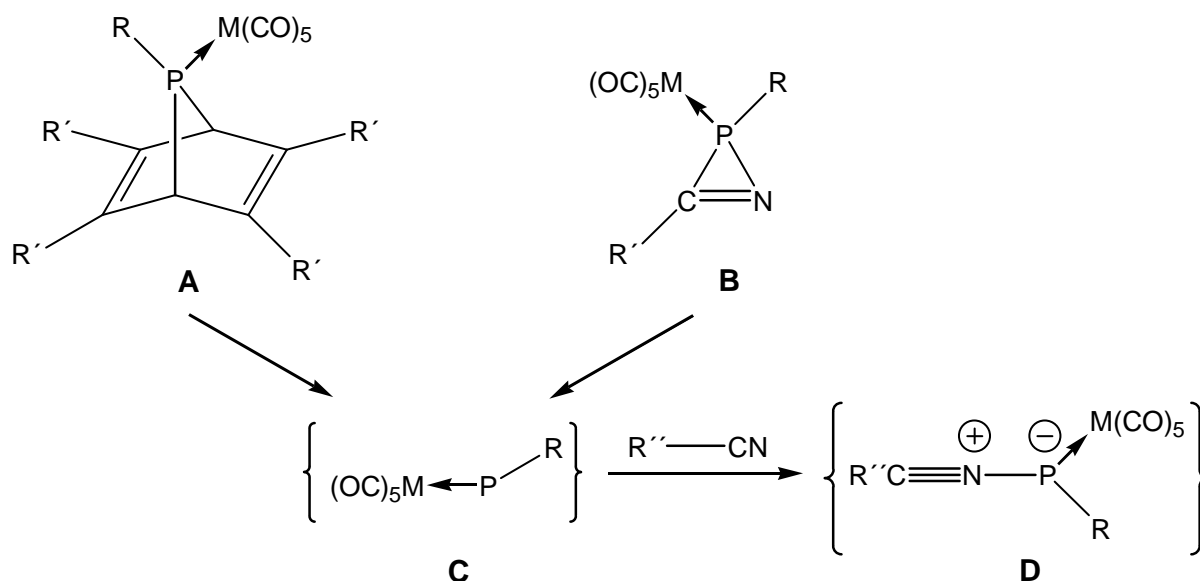


Abbildung 40. Neu dargestellte Nitrile **36-37** und **58-59**.

Als Phosphandiyl-Komplex-Precursor wurden zwei prinzipiell verschiedene Systeme, einmal die 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexe **1a**, **1c** und **89** und die 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexe **12**, **13**, **191** und **192**, verwendet. Wie man aus älteren Untersuchungen

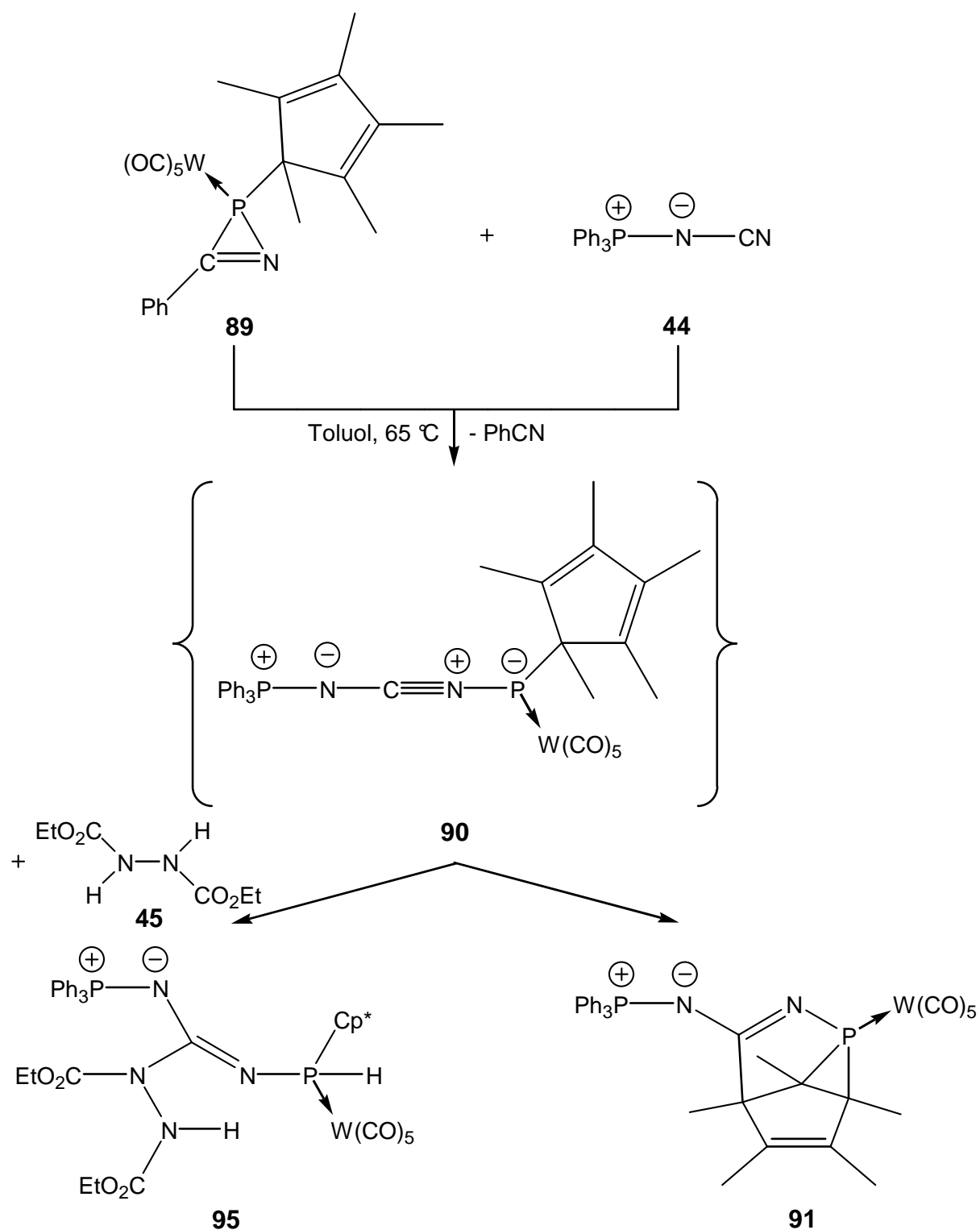
bereits wusste, sind beide in der Lage, Phosphandiyl-Metallkomplexe zu generieren und mit Nitrilen einen Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplex zu bilden (Schema 89).



Schema 89: 2*H*-Azaphosphiren-Metallkomplexe **B** und 7-Phosphanorbornadien-Metallkomplexe **A** als Phosphandiyl- **C** bzw Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplex-Precursoren **D**.

Die Zweikomponentenreaktionen der unterschiedlichen Phosphandiyl-Komplex-Precursoren mit den verschiedenartigen Nitrilen erbrachte die folgenden wichtigen neuen Ergebnisse.

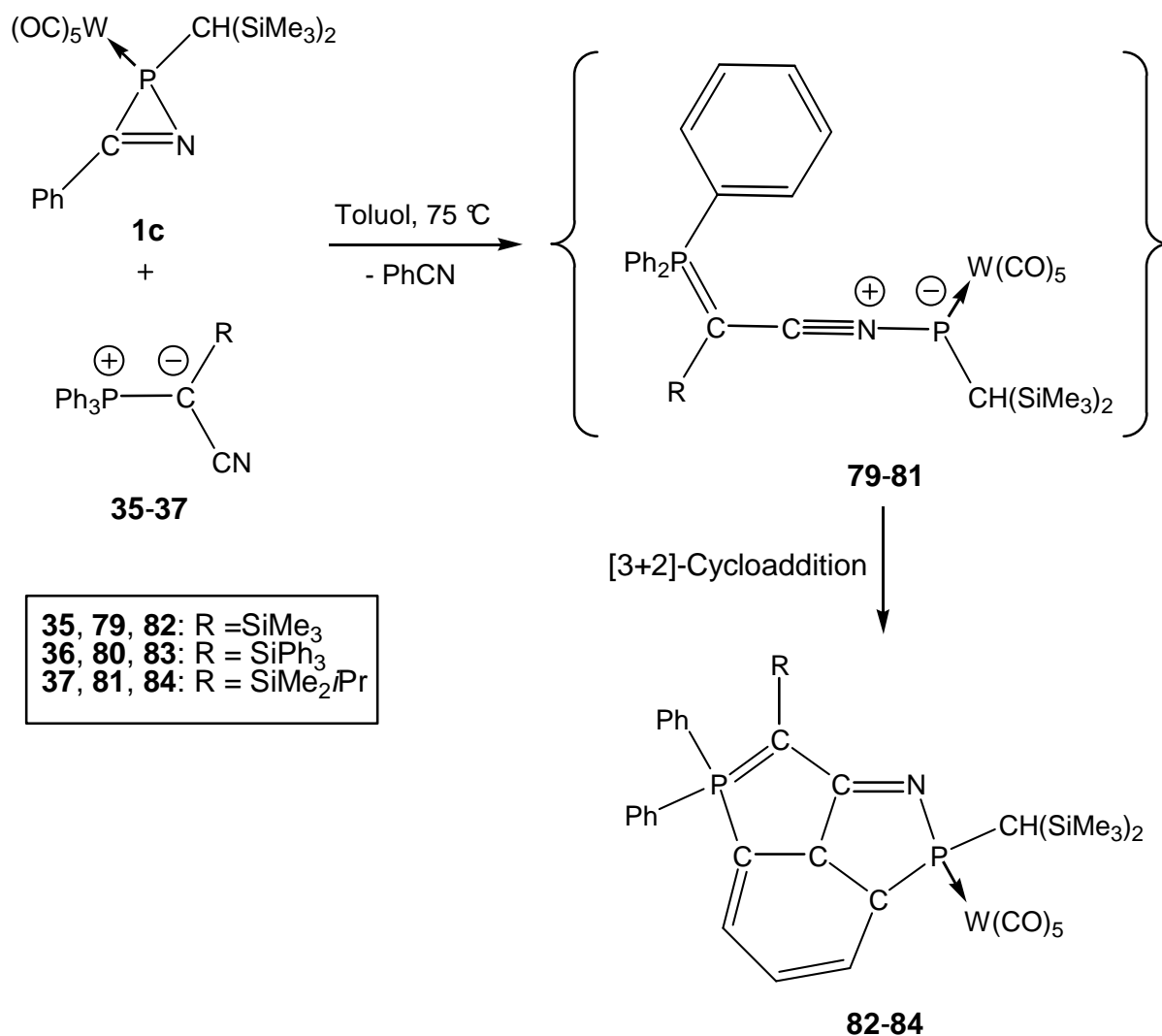
Mit dem 2*H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **89** konnte der gebildete 1,3-Dipol **90** in einer intramolekularen Cycloaddition mit einer Doppelbindung des Cp*-Ringes zu Komplex **91**, umgesetzt werden kann (Schema 90). Der 1,3-Dipol **90** wurde auch durch ein Hydrazin-Derivat abgefangen, wodurch Komplex **95** entstand, dessen Konstitution durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde (Schema 90).



Schema 90: Bildung der Käfigverbindungen **91** und des Hydrazin-Komplexes **95**.

2*H*-Azaphosphiren-Komplex **1c** zeigte eine überraschende thermische Reaktion mit den Wittig-Yliden **35-37**. Es wurde ein zu den Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen **79-81** strukturisomere Verbindung beobachtet, welche im Fall des Nitrils **35** auch isoliert werden konnte. Dieser isomere Komplex entsteht vermutlich durch eine intramolekularen

[3+2]-Cycloadditionsreaktion des Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexes **79-81** mit einer Phenylgruppe der Triphenylphosphonio-Einheit (Schema 91). Dieses erstmalige Beispiel stellt eine Reaktion an ein nicht durch Übergangsmetallkoordination aktiviertes Benzolderivat dar.

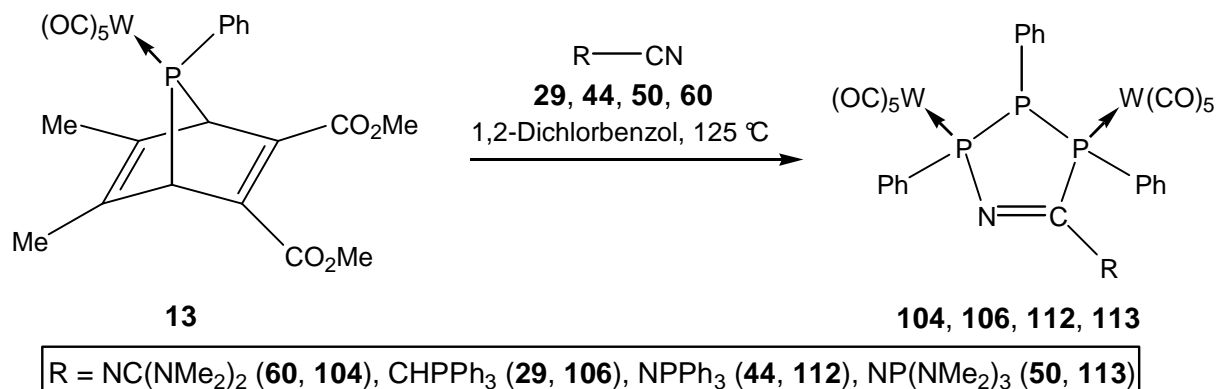


Schema 91: Überraschend einfache und selektive Synthese des neuartigen tricyclischen Ligandensystems von den Komplexen **82-84**.

Die Konstitution von Komplex **82** konnte ebenfalls durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

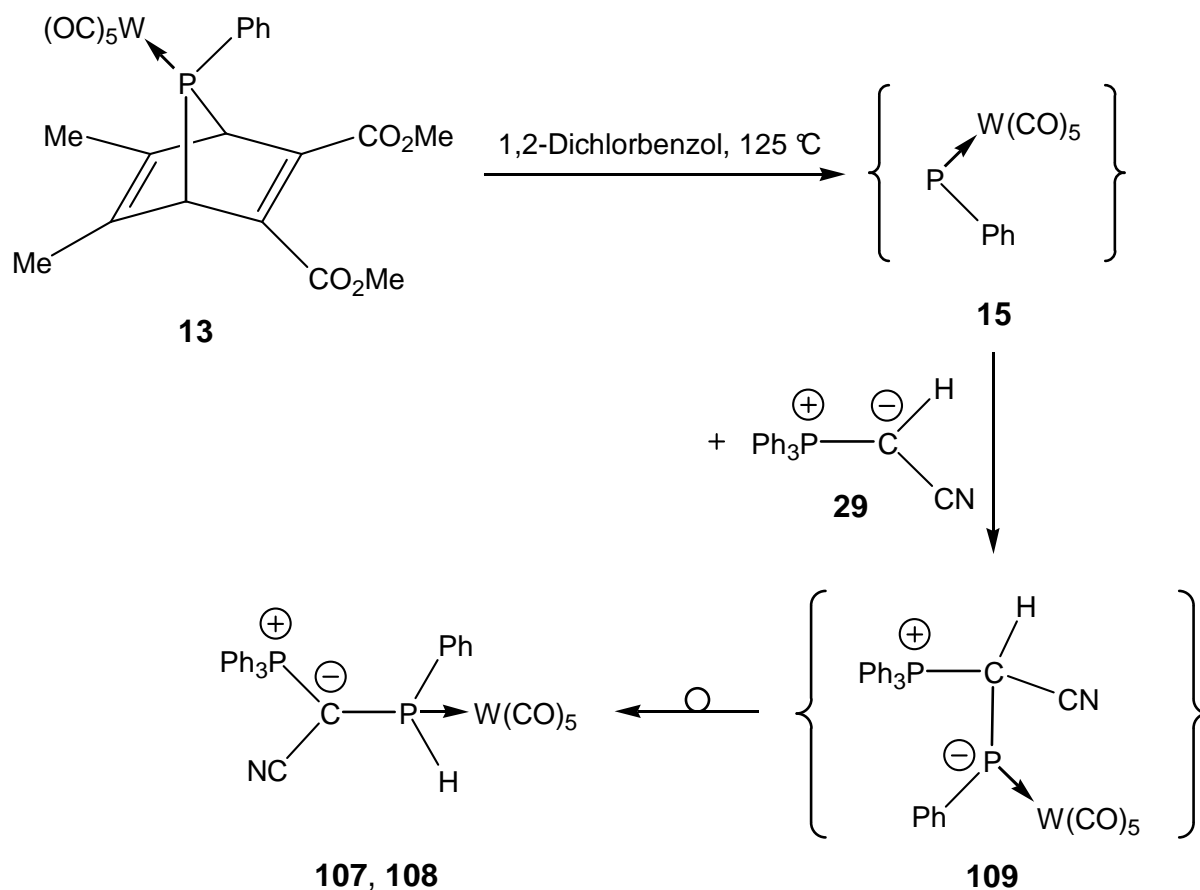
Ein gänzlich anderer Reaktionsverlauf wurde bei Verwendung des 7-Phosphanornbornadien-Wolframkomplexes **13** und den Nitrilen **17**, **29**, **44** und **60** beobachtet. Hierbei ergaben die Reaktionen jeweils die neuartigen Δ^5 -1,2,3,4-Azatriphospholen-Wolframkomplexe **104**, **106**,

112, 113, wobei die Konstitution von Komplex **106** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde (Schema 92).



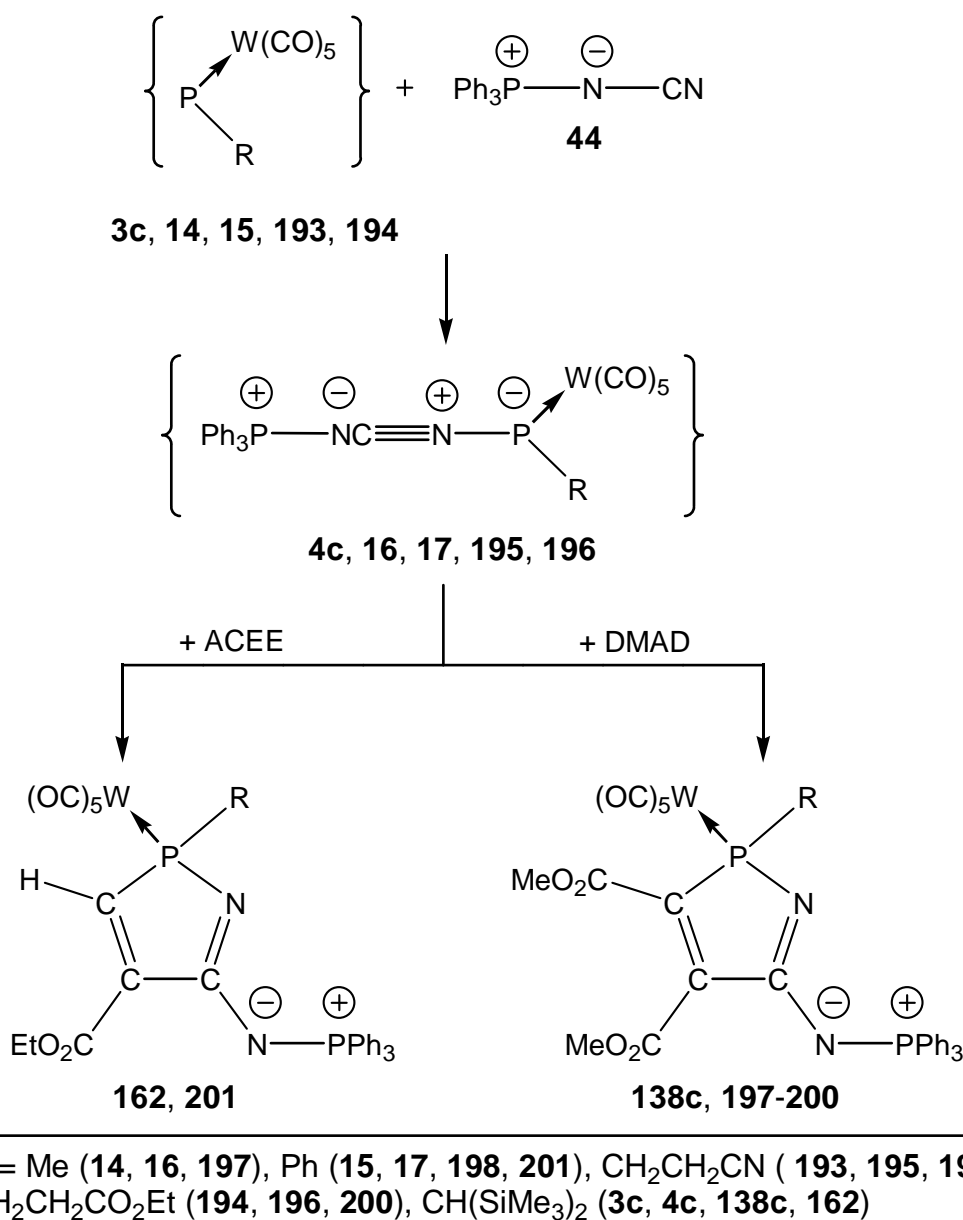
Schema 92: Bildung der Δ^5 -1,2,3,4-Azatriphospholen-Wolframkomplexe **104, 106, 112, 113**.

Ein weiteres Produkt, welches durch Zweikomponentenreaktion von **13** mit dem Wittig-Ylid **29** erhalten wurde waren die P-H-funktionellen Komplexe **107, 108**. Der terminale Phosphandiyl-Komplex **15** reagiert offensichtlich nicht mit der Nitril-Funktion des Wittig-Ylides **29**, sondern auch mit den ylidischen Kohlenstoffzentrum, wobei jedoch ein rasch anschließender 1,2-H-Shift die Komplexe **107, 108** lieferte. Mittels Tieftemperatur-Säulenchromatographie konnte **107** rein erhalten und ebenfalls durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Schema 93), wobei die Struktur keine Aufklärung über die Bildung der zwei Atropisomere **107, 108** lieferte.

Schema 93: Plausibler Bildungsweg der Komplexe **107** und **108**.

Um diese Reaktion weiter zu untersuchen wurden C-Triorganylsilyl-Derivate des Wittig-Ylides **29** synthetisiert und eingesetzt, um so eventuell die Reaktion auf der Stufe des Zwischenprodukts **109** anzuhalten, dies gelang jedoch nicht.

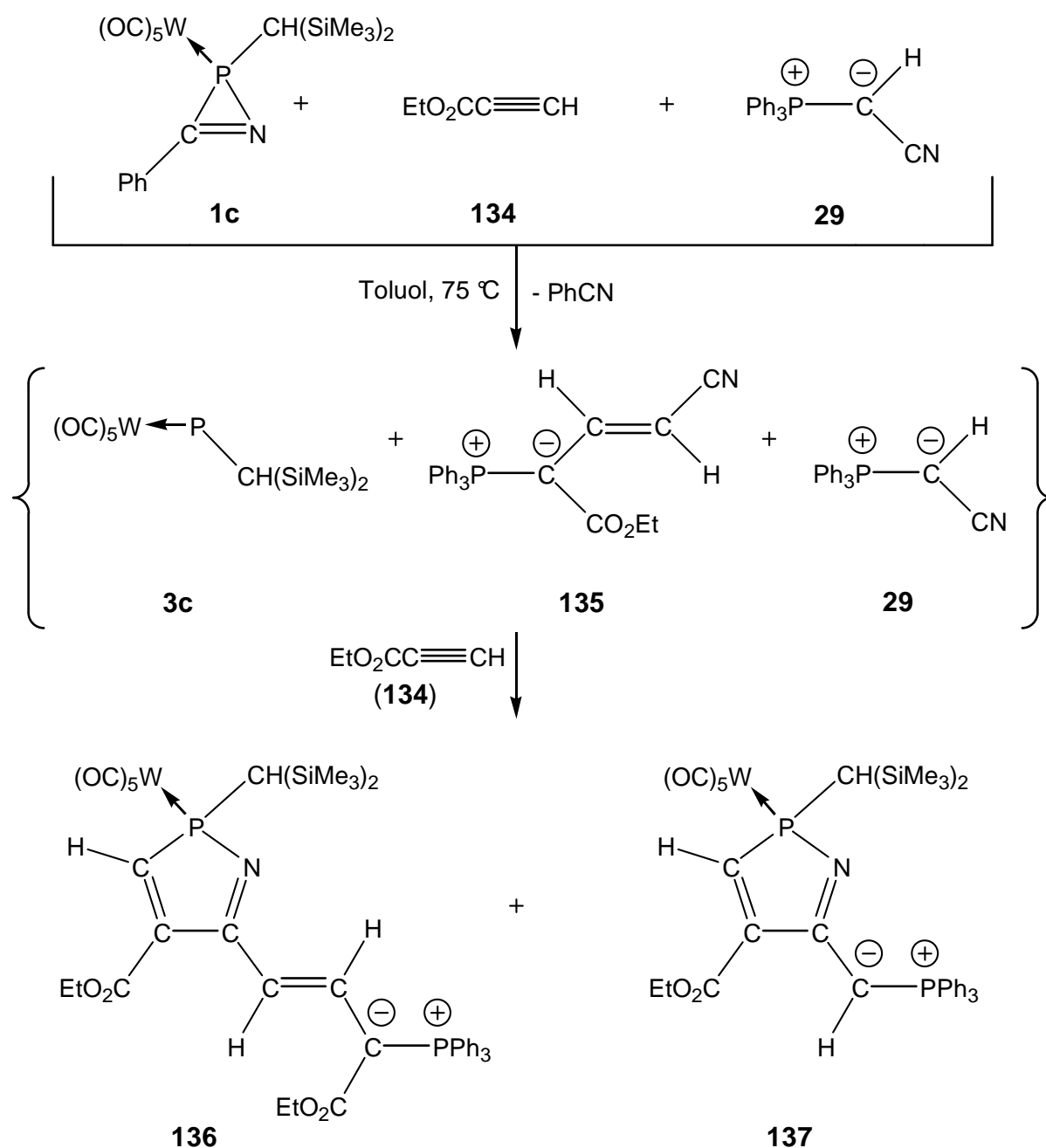
Im zweiten Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.3) wurden Dreikomponentenreaktionen der beiden unterschiedlichen Phosphandiyl-Komplex-Precursoren **1a**, **1c** und **12**, **13**, **191**, **192** untersucht. Diese verliefen mit den gut donierenden Nitrilen **29** und **44** selektiv zu den entsprechenden 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexen **138a**, **138c**, **162**, **197-201**. Die Selektivität hängt dabei deutlich von den verwendeten Alkinen ab. Mit elektronischen aktivierten Alkinen DMAD **4** und Acetylen-carbonsäureethylester **134**, und dem Iminophosphoran **44** verliefen nahezu alle Reaktionen quantitativ, so dass es erstmals gelang, C^5 - und *P*-funktionalisierte 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe darzustellen (Schema 94).



Schema 94: Darstellung verschiedenartiger funktionalisierter 2*H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe.

Die Reaktion von dem Wittig-Ylid **29** und den Alkinen **4** und **134** nahm einen anderen Reaktionsverlauf, wobei Nitril **29** und DMAD **4** zuerst zu einem neuen Nitrilderivat reagierten, welches dann sehr selektiv in der Dreikomponentenreaktion unter Bildung von Komplex **118** reagierte.

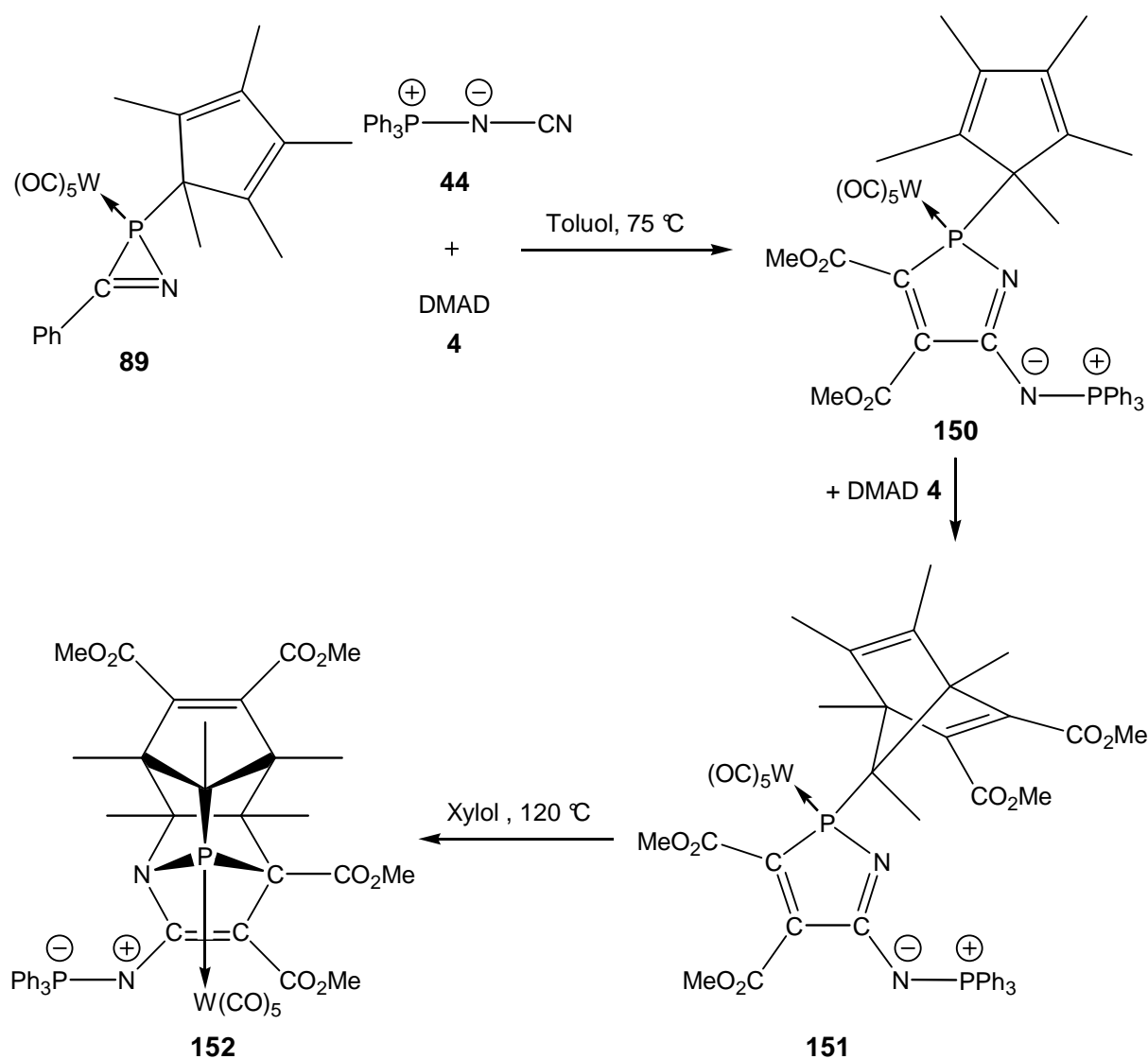
In der Reaktion mit Nitril **29** und dem Alkin **134** zeigte sich der Einfluss des Lösungsmittels (Schema 95), da im polaren 1,2-Dichlorbenzol nur die Bildung des 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexes **136** stattfand. Hingegen wurde in weniger polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Toluol, die Bildung des Nitrils **135** verlangsamt und somit beide 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexe **136** und **137** gebildet.

Schema 95: Vermuteter Reaktionsverlauf von **1c** mit **29** und **134**.

Neben der spektroskopischen Methode wurden in dieser Arbeit alle Verbindungen eingehend massenspektrometrisch untersucht. Für diese Klasse der *2H*-1,2-Azaphosphol-Komplexe kann daher ein typisches Fragmentierungsverhalten, wie z.B. der Verlust von Carbonyl- oder der Triphenylphosphonio-Einheiten beobachtet werden.

Untersuchungen zum Cp^* -substituierten *2H*-Azaphosphiren-Wolframkomplex **89** zeigten, dass z.B. in der Dreikomponentenreaktion mit dem Iminophosphan **44** und DMAD (**4**) sich erst der Cp^* -*2H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex **150** bildete, der dann jedoch in einer [4+2]-Cycloaddition des Cp^* -Substituent mit DMAD (**4**) zu Komplex **151** reagierte; d.h. es

fand die Bildung eines *P*-ständigen Norbornadien-Substituenten statt. Erhitzte man diesen Komplex **151**, so bildete sich durch eine intramolekulare [3+2]-Cycloaddition die neuartige Käfigverbindung **152** (Schema 96); diese wurde ebenfalls massenspektrometrisch untersucht und zeigte eine interessante Fragmentierung, z.B. die Bildung eines Pyridin-Radikal-Kations, auf.

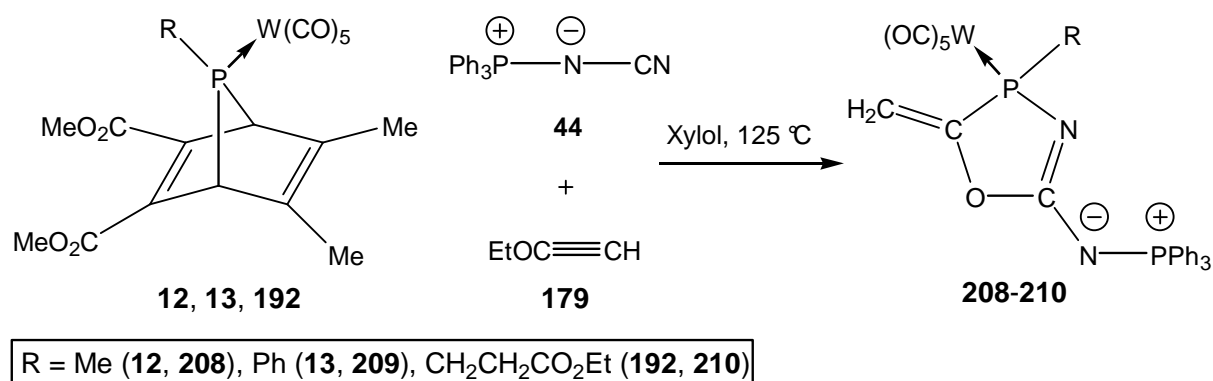


Schema 96: Darstellung der P,N,C-Käfigverbindung **153**.

Festzuhalten bleibt, dass bei Verwendung von gut donierenden Nitrilen, vor allem des Iminophosphorans **44**, die Reaktionsselektivität und Regioselektivität in der Dreikomponentenreaktion sehr hoch war. Bei Verwendung von **1c** und **13** und dem Nitril **44** beeinflusste das monosubstituierte Alkin **134** den Reaktionsverlauf derart, dass nur das C^4 -substituierte Regioisomer entstand. Auch in dieser Arbeit wird die Sonderstellung des 2*H*-Azaphosphiren-Komplexes **89** in der Zwei- bzw. Dreikomponentenreaktion unterstrichen.

Seine Fähigkeit neuartige Käfig-Verbindungen, wie z.B. **152**, durch intramolekulare Reaktionen des Cp*-Substituenten zu bilden, konnte auch in dieser Arbeit beobachtet werden.

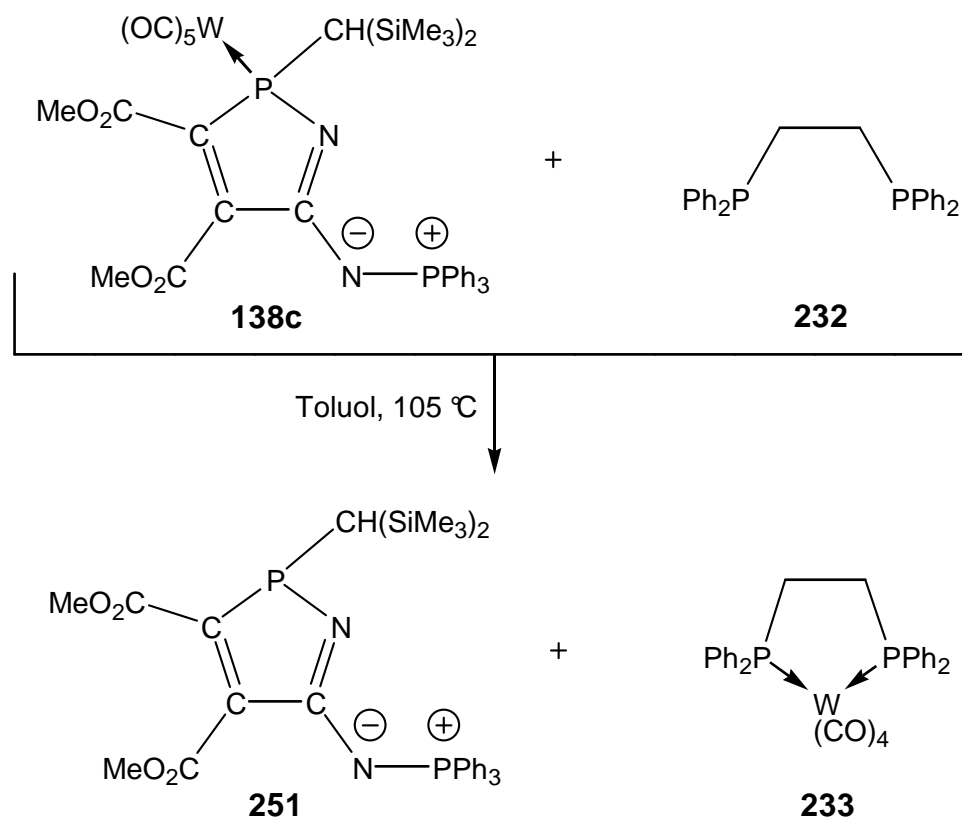
Eine Überraschung lieferte die Dreikomponentenreaktion der 7-Phosphanorbornadien-Wolframkomplexen **12**, **13** mit dem Nitril **44** und Ethoxyacetylen (**179**) bei 125 °C. Dies kann so interpretiert werden, dass das Ethoxyacetylen sich zum Keten und Ethen zersetzte, wobei das neugebildete Keten mit den gebildeten Nitriliumphosphan-Ylid-Komplexen zu **208-210** reagierte (Schema 97).



Schema 97: Darstellung der Δ^2 -1,3,4-Oxazaphospholen-Wolframkomplexe **201-203**.

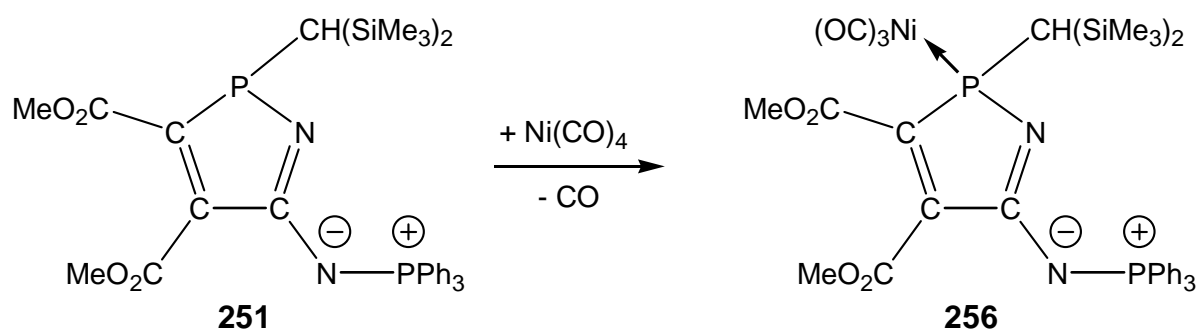
Im letzten Teil der Arbeit (Kapitel 3.4) wurde geprüft, inwieweit sich einige Aspekte der 1*H*-Phosphol-Chemie auf die Chemie der neu dargestellten 2*H*-1,2-Azaphosphole übertragen lassen.

In dieser Arbeit gelang es erstmalig ein 2*H*-1,2-Azaphospholderivat aus einem 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplex mit DPPE zu dekomplexieren und zu isolieren (Schema 98).



Schema 98: Dekomplexierung des 2H-1,2-Azaphosphols **251** aus dem Wolframkomplex **138c** mit DPPE (**232**).

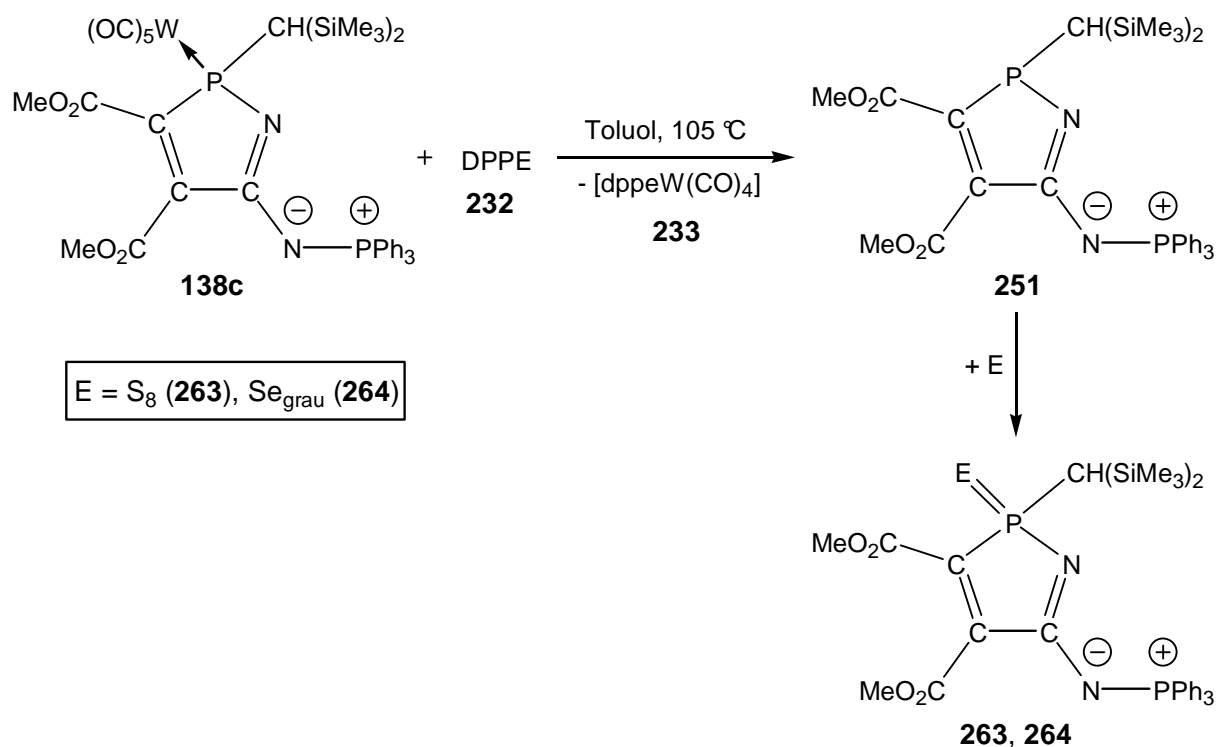
Da die Chemie der 2H-1,2-Azaphosphole fast völlig unbekannt ist, wurden in dieser Arbeit erste Untersuchungen zur Koordinationschemie durchgeführt, so z.B. gelang die Isolierung und röntgenstrukturanalytische Charakterisierung des Nickeltricarbonyl-Komplexes **256**, der gemäß Schema 99 dargestellt wurde.



Schema 99: Komplexierung des 2H-1,2-Azaphosphols **251** mit Nickeltetracarbonyl.

Des Weiteren wurden auch Oxidationsreaktionen des Phosphorzentrums von **251** mit verschiedenen elementaren Chalkogeniden durchgeführt; so gelang die Synthese des

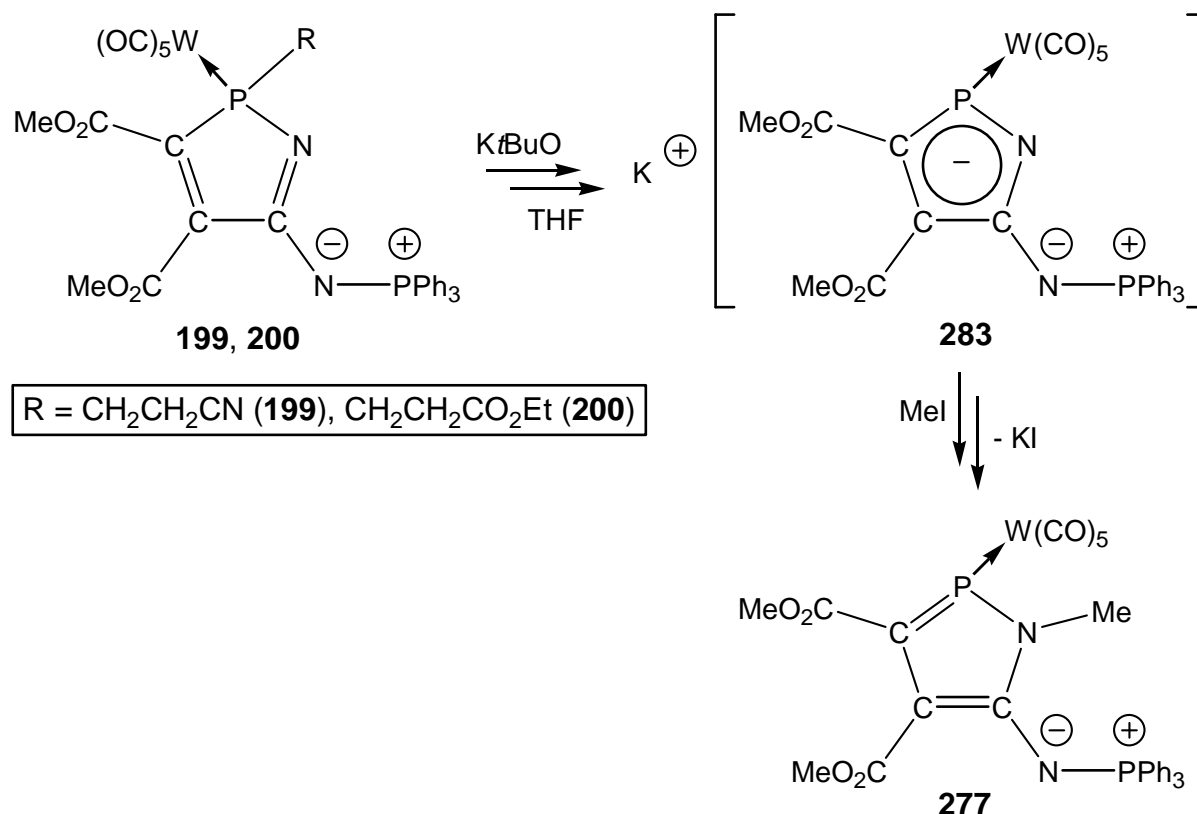
P-Sulfids **263** und auch die erstmalige Synthese eines 2*H*-1,2-Azaphosphol-*P*-selenids **264** (Schema 100).



Schema 100: Darstellung des *P*-Sulfids **263** und des *P*-Selenids **264**.

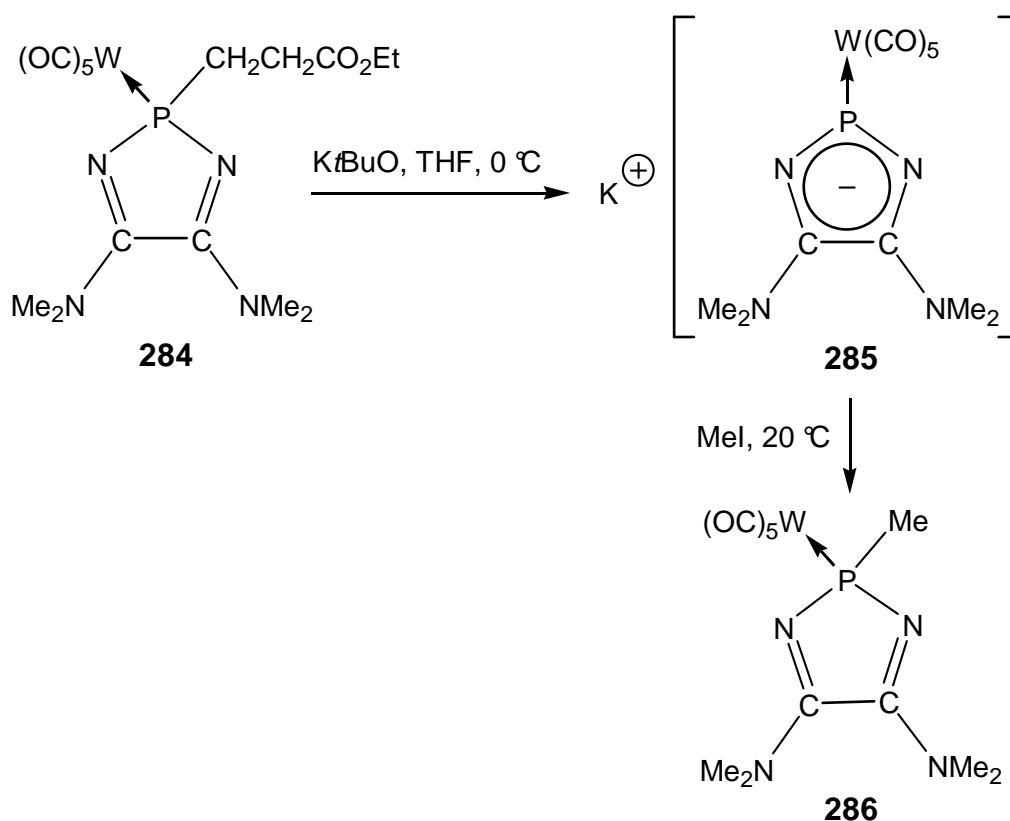
Durch die erstmalige Synthese der funktionalisierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexe **198-200**, eröffnete sich auch die Möglichkeit, die Bildung von 1,2-Azaphospholylen zu untersuchen; insbesondere erschien die Umsetzung der Komplexe **199** und **200** mit Kalium-*tert.*-butanolat sehr aussichtsreich. Erstaunlicherweise führte die Umsetzung zu einer neuen nicht endgültig geklärten Verbindung, die in einer anschließenden Umsetzung mit Methyljodid ein Hauptprodukt ergab, bei dem es sich wahrscheinlich um den *N*-methylierten Komplex **277** handelte (Schema 101).

Die experimentellen Ergebnisse bzw. der Reaktionsverlauf konnten durch ab-initio-Rechnungen insofern bestätigt werden, als dass die Rechnungen ergaben, dass eine weitergehende Lokalisierung der negativen Ladung des 1,2-Azaphospholyls am Stickstoff vorliegen sollte, was somit auch die experimentell durchgeführte Methylierung an dem Stickstoffatom erklären würde.

Schema 101: Umsetzung von **199**, **200** mit $KtBuO$ und Methyljodid.

Da jedoch die Umsetzung mit $KtBuO$ nicht selektiv verlaufen war, wurde versucht den 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **284**, einen Phosphor-Stickstoff-Heterocyclus mit relativ reaktionsträgen Dimethylaminogruppen, mit $KtBuO$ umzusetzen.

Tatsächlich gelang die selektive Reaktion von **284** mit $KtBuO$, wobei ^{31}P -NMR-spektroskopisch die Bildung des 2*H*-1,3,2-Diazaphospholyl-Wolframkomplexes **285** beobachtet werden konnte. Die nachfolgende Umsetzung mit Methyljodid lieferte den *P*-methylierten 2*H*-1,3,2-Diazaphosphol-Wolframkomplex **286** (Schema 102).



Schema 102: Umsetzung des Komplexes **284** mit $KtBuO$ und Methyljodid.

Zusammenfassend kann über diese Untersuchungen gesagt werden, dass durch die Umsetzung von Phosphandiyl-Komplex-Precursoren mit gut donierenden Nitrilen neue Nitriliumphosphan-Ylid-Metallkomplexe erzeugt und stabilisiert wurden. Die Stabilisierung führte jedoch nicht soweit, dass eine Beobachtung und/oder Isolierung gelang. In jedem Fall gelang es jedoch Selektivität und Regioselektivität von Dreikomponentenreaktionen deutlich zu steigern und somit diese neue 1,3-Dipolchemie weiter zu entwickeln.

Durch die Synthese von *P*-funktionalisierten 2*H*-1,2-Azaphosphol-Metallkomplexen und eines dekomplexierten 2*H*-1,2-Azaphosphols gelang es auch in diesem Gebiet der Phosphor-Stickstoff-Heterocyclenchemie neue Bereiche zu erschließen.

6 Anhang

6.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

R	organischer Rest
Me	Methyl-
Et	Ethyl-
Bu	<i>n</i> -Butyl-
Ph	Phenyl-
Pip	1-Piperidino-
Ar	Aryl-
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Pentan	<i>n</i> -Pentan
THF	Tetrahydrofuran
DMAD	Dimethylacetylendicarboxylat
ACEE	Acetylen-carbonsäureethylester
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
MS	Massenspektrometrie
IR	Infrarot-Schwingungsspektroskopie
UV/Vis	Ultraviolett-Sichtbare-Spektroskopie
NMR	Magnetische-Kernresonanz-Spektroskopie
s	Singulett
d	Dublett
dd	Dublett von Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m _c	Multiplett (centered)
J	Kopplungskonstanten
d.h.	das heißt
bzw.	beziehungsweise
z.B.	zum Beispiel

6.2 Daten der Röntgenstrukturanalysen

Die Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter folgender Kristallstrukturen sind bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht.

R. Streubel, N. Hoffmann, H.-M. Schiebel, F. Ruthe, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 957-967:

{[2-Phenyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imido-yl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (**138c**)

N. Hoffmann, P. G. Jones, R. Streubel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 1186-1188.:

1-(Bis(trimethylsilyl)methyl)-4,4-diphenyl-3-trimethylsilyl-7a, 7b-dihydro-1*H*-2-aza-1,4 λ^5 -diphosphacyclopenta[*cd*]indene-pentacarbonylwolfram(0) (**82**)

N. Hoffmann, C. Wismach, P. G. Jones, R. Streubel, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Chem. Commun.* **2002**, 454-455:

{[2,3,4-Triphenyl]-5-*C*-(triphenyl- λ^5 -phosphoranyl)- Δ^5 -1,2,3,4-azatriphospholen- κP^2 , κP^4]bis(pentacarbonylwolfram(0))} (106)

{[*C*-Cyano-*C*-phenyl]phosphanyl-triphenylphosphoranylidene- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (**107**, **108**)

N. Hoffmann, C. Wismach, L. Ernst, H.-M. Schiebel, P. G. Jones, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1815-1821:

{Pentacarbonyl[2-pentamethylcyclopentadienyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imido-yl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κP]wolfram(0)} (**150**)

{Pentacarbonyl[2,3,6,7,12-pentamethyl-10-triphenylphosphonioimidoyl-4,5,8,9-tetrakis(methoxycarbonyl)-1-aza-11-phospha-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-diene- κP]wolfram(0)} (**152**)

R. Streubel, N. Hoffmann, G. von Frantzius, C. Wismach, P. G. Jones, H.-M. Schiebel, J. Grunenberg, H. Vong, P. Chaigne, C. Compain, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Organometallics* **2003**, im Druck:

{[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-2-methyl-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (**197**)

{[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-2-phenyl-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (**198**)

{[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-2-(2-cyanoethyl)-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (**199**)

{[3,4-Bis(methoxycarbonyl)-2-(2-ethoxycarbonyl-ethyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (**200**)

Folgende Kristallstrukturen sind nicht veröffentlicht:

{Pentacarbonyl[2-pentamethylcyclopentadienyl-3-(*N*-triphenylphosphoranimidoyl)-3-bis(ethoxycarbonylhydrazin)-aminophosphin]wolfram(0)} (95):

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Strukturkennzeichen	Schleie		
Summenformel	C40 H42 N4 O9 P2 W		
Molmasse	968.57		
Temperatur	133(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsysteme	Monoklin		
Raumgruppe	p 2(1)/n		
Zelldimensionen	a = 18.842(2) Å	α= 90°	
	b = 9.7174(12) Å	β= 108.044(4)°	
	c = 24.112(3) Å	γ= 90°	
Zellvolumen	4197.8(9) Å ³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.533 Mg/m ³		
Absorptionskoeffizient	2.885 mm ⁻¹		
F(000)	1944		
Kristallgröße	0.23 x 0.17 x 0.12 mm ³		
Gemessener theta-Bereich	1.21 to 28.29°		
Indexgrenzen	-25<=h<=25, -12<=k<=12, -32<=l<=32		
Anzahl der gemessenen Reflexe	57665		
Unabhängige Reflexe	10400 [R(int) = 0.0550]		
Completeness to theta = 28.00°	99.8 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. und Min. Transmission	0.8622 and 0.6266		
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F ² (Full-matrix)		
Daten / Restraints / Parameters	10400 / 374 / 520		
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.032		
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0857		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0484, wR2 = 0.0902		
Größtes Maximum und Minimum	2.329 and -1.445 e.Å ⁻³		

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W	12458.1(1)	13825.5(1)	-675.7(1)	24.9(1)
N(1)	10296.5(16)	12924(3)	-1829.1(11)	25.1(6)
N(2)	10851.0(15)	11715(3)	-963.1(11)	22.1(6)
N(3)	9597.4(15)	12145(3)	-1196.2(11)	21.0(5)
N(4)	9577.8(17)	11090(3)	-808.7(12)	22.5(6)
P(1)	9792.8(5)	13306.2(9)	-2462.9(3)	20.7(2)
P(2)	11690.3(5)	11717.3(9)	-1071.7(4)	22.3(2)
O(1)	12139(2)	14690(5)	-2000.9(14)	81.0(14)
O(2)	13393.2(19)	16483(3)	-175.0(15)	49.8(8)
O(3)	14058.7(18)	12616(3)	-584.8(17)	58.2(9)
O(4)	12678.4(18)	12974(3)	640.0(11)	48.2(8)
O(5)	10960.9(18)	15389(3)	-709.6(14)	49.2(8)
O(6)	9137.2(14)	14312(2)	-1465.2(11)	28.9(5)
O(7)	8502.6(15)	12797(3)	-1091.0(12)	35.5(6)
O(8)	9268.7(15)	9486(2)	-1532.3(10)	30.8(6)
O(9)	9644.1(15)	8889(2)	-578.1(10)	27.8(5)
C(1)	12268(3)	14381(5)	-1520.1(19)	48.4(11)
C(2)	13044(2)	15531(4)	-364.8(17)	34.3(8)
C(3)	13464(2)	12971(4)	-632.0(19)	38.2(9)
C(4)	12594(2)	13229(4)	160.0(16)	32.4(8)
C(5)	11495(2)	14813(4)	-701.3(17)	34.2(8)
C(6)	10286.3(18)	12280(3)	-1342.4(13)	20.7(6)
C(7)	9078.6(19)	13206(3)	-1263.8(14)	23.6(7)
C(8)	7910(3)	13810(4)	-1173(3)	62.7(16)
C(9)	7246(3)	13174(6)	-1142(4)	91(2)
C(10)	9484.8(17)	9791(3)	-1024.8(14)	22.0(6)
C(11)	9472(3)	7455(4)	-750.5(18)	46.8(11)
C(12)	9602(4)	6618(4)	-241(2)	65.6(17)
C(13)	12052.8(18)	9965(3)	-844.8(14)	25.0(7)

C(14)	12385(2)	9916(3)	-188.2(15)	26.0(7)
C(15)	13127.4(19)	9762(3)	-51.4(14)	25.1(7)
C(16)	13339.9(19)	9633(3)	-585.3(15)	27.1(7)
C(17)	12725.2(19)	9763(4)	-1057.2(15)	26.6(7)
C(18)	11448(2)	8877(4)	-1091(2)	39.1(9)
C(19)	11911(2)	9977(4)	208.0(17)	36.0(8)
C(20)	13696(2)	9709(4)	544.3(16)	37.9(9)
C(21)	14120(2)	9336(4)	-586.9(17)	34.6(8)
C(22)	12672(3)	9671(5)	-1688.4(17)	47.7(11)
C(23)	8796.2(19)	13069(3)	-2664.0(13)	23.2(7)
C(24)	8517(2)	11831(4)	-2545.8(15)	32.6(8)
C(25)	7748(2)	11616(5)	-2704.5(17)	44.5(10)
C(26)	7269(2)	12642(5)	-2982.8(17)	43.9(10)
C(27)	7540(2)	13872(4)	-3113.2(17)	37.8(9)
C(28)	8303(2)	14106(4)	-2954.8(15)	28.9(7)
C(29)	9960.7(19)	15078(3)	-2610.1(14)	23.9(7)
C(30)	9893(2)	16094(4)	-2225.8(16)	30.9(8)
C(31)	9981(2)	17475(4)	-2346.3(16)	35.5(9)
C(32)	10148(3)	17826(4)	-2848.5(17)	42.7(10)
C(33)	10220(3)	16827(4)	-3225.7(18)	48.8(11)
C(34)	10125(3)	15449(4)	-3114.9(16)	38.3(9)
C(35)	10067(2)	12281(3)	-2992.3(14)	24.8(7)
C(36)	9543(2)	11773(4)	-3492.8(16)	33.7(8)
C(37)	9770(3)	11046(4)	-3901.5(19)	44.5(10)
C(38)	10515(3)	10817(4)	-3813.9(19)	46.7(11)
C(39)	11044(3)	11330(5)	-3325(2)	47.3(11)
C(40)	10824(2)	12072(4)	-2912.9(16)	35.6(8)

Tabelle 3: Bindungslängen [\AA] und winkel [$^\circ$].

W-C(2)	2.003(4)	C(11)-C(12)	1.430(6)
W-C(1)	2.028(4)	C(13)-C(14)	1.512(5)
W-C(4)	2.035(4)	C(13)-C(17)	1.519(5)
W-C(5)	2.036(4)	C(13)-C(18)	1.532(5)
W-C(3)	2.041(4)	C(14)-C(15)	1.343(5)
W-P(2)	2.5191(9)	C(14)-C(19)	1.496(5)
N(1)-C(6)	1.335(4)	C(15)-C(16)	1.467(5)
N(1)-P(1)	1.573(3)	C(15)-C(20)	1.503(5)
N(2)-C(6)	1.291(4)	C(16)-C(17)	1.355(5)
N(2)-P(2)	1.681(3)	C(16)-C(21)	1.500(5)
N(3)-C(7)	1.395(4)	C(17)-C(22)	1.496(5)
N(3)-N(4)	1.395(4)	C(23)-C(24)	1.378(5)
N(3)-C(6)	1.452(4)	C(23)-C(28)	1.402(5)
N(4)-C(10)	1.356(4)	C(24)-C(25)	1.394(6)
P(1)-C(23)	1.803(3)	C(25)-C(26)	1.372(6)
P(1)-C(29)	1.806(3)	C(26)-C(27)	1.373(6)
P(1)-C(35)	1.816(3)	C(27)-C(28)	1.388(5)
P(2)-C(13)	1.853(3)	C(29)-C(30)	1.387(5)
O(1)-C(1)	1.148(5)	C(29)-C(34)	1.393(5)
O(2)-C(2)	1.146(5)	C(30)-C(31)	1.394(5)
O(3)-C(3)	1.145(5)	C(31)-C(32)	1.384(5)
O(4)-C(4)	1.146(4)	C(32)-C(33)	1.365(6)
O(5)-C(5)	1.147(5)	C(33)-C(34)	1.388(6)
O(6)-C(7)	1.199(4)	C(35)-C(36)	1.392(5)
O(7)-C(7)	1.338(4)	C(35)-C(40)	1.393(5)
O(7)-C(8)	1.455(5)	C(36)-C(37)	1.384(6)
O(8)-C(10)	1.201(4)	C(37)-C(38)	1.372(7)
O(9)-C(10)	1.348(4)	C(38)-C(39)	1.379(7)
O(9)-C(11)	1.462(4)	C(39)-C(40)	1.392(6)
C(8)-C(9)	1.419(7)		
C(2)-W-C(1)	93.51(17)	C(1)-W-C(4)	177.04(16)
C(2)-W-C(4)	88.81(15)	C(2)-W-C(5)	90.21(15)

C(1)-W-C(5)	88.04(19)	N(2)-C(6)-N(3)	113.1(3)
C(4)-W-C(5)	90.12(15)	N(1)-C(6)-N(3)	120.9(3)
C(2)-W-C(3)	85.54(15)	O(6)-C(7)-O(7)	125.3(3)
C(1)-W-C(3)	91.85(19)	O(6)-C(7)-N(3)	124.1(3)
C(4)-W-C(3)	90.16(17)	O(7)-C(7)-N(3)	110.5(3)
C(5)-W-C(3)	175.74(14)	C(9)-C(8)-O(7)	110.6(4)
C(2)-W-P(2)	178.48(11)	O(8)-C(10)-O(9)	125.1(3)
C(1)-W-P(2)	86.20(13)	O(8)-C(10)-N(4)	125.7(3)
C(4)-W-P(2)	91.44(10)	O(9)-C(10)-N(4)	109.1(3)
C(5)-W-P(2)	88.29(11)	C(12)-C(11)-O(9)	109.5(3)
C(3)-W-P(2)	95.96(11)	C(14)-C(13)-C(17)	103.4(3)
C(6)-N(1)-P(1)	142.7(3)	C(14)-C(13)-C(18)	113.6(3)
C(6)-N(2)-P(2)	119.8(2)	C(17)-C(13)-C(18)	112.2(3)
C(7)-N(3)-N(4)	117.3(3)	C(14)-C(13)-P(2)	109.5(2)
C(7)-N(3)-C(6)	123.5(3)	C(17)-C(13)-P(2)	106.8(2)
N(4)-N(3)-C(6)	116.1(2)	C(18)-C(13)-P(2)	110.9(2)
C(10)-N(4)-N(3)	117.0(3)	C(15)-C(14)-C(19)	129.0(3)
N(1)-P(1)-C(23)	119.71(15)	C(15)-C(14)-C(13)	108.8(3)
N(1)-P(1)-C(29)	109.06(15)	C(19)-C(14)-C(13)	122.2(3)
C(23)-P(1)-C(29)	107.47(16)	C(14)-C(15)-C(16)	109.9(3)
N(1)-P(1)-C(35)	109.62(16)	C(14)-C(15)-C(20)	128.2(4)
C(23)-P(1)-C(35)	103.92(16)	C(16)-C(15)-C(20)	121.9(3)
C(29)-P(1)-C(35)	106.23(16)	C(17)-C(16)-C(15)	109.5(3)
N(2)-P(2)-C(13)	103.37(15)	C(17)-C(16)-C(21)	126.8(3)
N(2)-P(2)-W	113.55(10)	C(15)-C(16)-C(21)	123.6(3)
C(13)-P(2)-W	121.30(11)	C(16)-C(17)-C(22)	128.3(3)
C(7)-O(7)-C(8)	114.8(3)	C(16)-C(17)-C(13)	108.3(3)
C(10)-O(9)-C(11)	114.7(3)	C(22)-C(17)-C(13)	123.4(3)
O(1)-C(1)-W	178.1(4)	C(24)-C(23)-C(28)	119.6(3)
O(2)-C(2)-W	178.0(4)	C(24)-C(23)-P(1)	119.3(3)
O(3)-C(3)-W	173.1(3)	C(28)-C(23)-P(1)	121.1(3)
O(4)-C(4)-W	175.9(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.3(4)
O(5)-C(5)-W	178.7(4)	C(26)-C(25)-C(24)	119.7(4)
N(2)-C(6)-N(1)	126.1(3)	C(25)-C(26)-C(27)	120.7(4)

C(26)-C(27)-C(28)	120.3(4)	C(33)-C(34)-C(29)	119.6(4)
C(27)-C(28)-C(23)	119.4(4)	C(36)-C(35)-C(40)	119.3(3)
C(30)-C(29)-C(34)	119.4(3)	C(36)-C(35)-P(1)	121.6(3)
C(30)-C(29)-P(1)	119.3(3)	C(40)-C(35)-P(1)	119.0(3)
C(34)-C(29)-P(1)	121.2(3)	C(37)-C(36)-C(35)	120.3(4)
C(29)-C(30)-C(31)	120.3(3)	C(38)-C(37)-C(36)	120.0(4)
C(32)-C(31)-C(30)	119.6(4)	C(37)-C(38)-C(39)	120.5(4)
C(33)-C(32)-C(31)	120.3(4)	C(38)-C(39)-C(40)	120.0(4)
C(32)-C(33)-C(34)	120.8(4)	C(39)-C(40)-C(35)	119.8(4)

Specified hydrogen bonds (with esds except fixed and riding H)

D-H	H...A	D...A	<(DHA)
-----	-------	-------	--------

0.76(4)	2.49(4)	3.209(4)	157(4)	N4-H100...O9_\$1
---------	---------	----------	--------	------------------

0.95	2.45	3.333(5)	155.4	C31-H31...O8_\$2
------	------	----------	-------	------------------

{{[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-4-ethoxycarbonyl-5-(*C-trans*-2-ethoxycarbonyl-3-triphenylphosphonio-propenylid-1-yl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]pentacarbonyl-wolfram(0)} (136):

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Strukturkennzeichen	Brgh
Summenformel	C ₃₉ H ₄₄ Cl ₄ N O ₇ P ₂ Si ₂ W
Molmasse	1082.52
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 9.8906(16) Å α = 78.482(6)° b = 13.139(2) Å β = 80.902(6)° c = 17.796(3) Å γ = 87.591(6)°
Zellvolumen	2237.5(6) Å ³
Z	2
Berechnete Dichte	1.607 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.992 mm ⁻¹
F(000)	1082
Kristallgröße	0.33 x 0.19 x 0.08 mm ³
Gemessener theta-Bereich	1.58 to 30.04°
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25
Anzahl der gemessenen Reflexe	34229
Unabhängige Reflexe	12950 [R(int) = 0.0595]
Completeness to theta = 28.00°	99.4 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und Min. Transmission	0.8313 and 0.4580
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F ² (Full-Matrix)
Daten / Restraints / Parameter	12950 / 259 / 512
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.025
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0622, wR2 = 0.1574
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0759, wR2 = 0.1650
Größtes Maximum und Minimum	7.632 and -4.905 e.Å ⁻³

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W	2301.1(2)	5723.1(2)	1074.3(1)	16.9(1)
P(1)	2830.7(13)	6620.3(10)	2114.4(8)	15.4(2)
P(2)	-192.8(12)	9547.6(9)	2126.4(7)	14.9(2)
Si(1)	2212.9(16)	6345.6(12)	3925.5(9)	22.4(3)
Si(2)	4826.4(16)	5210.7(12)	3108.9(10)	24.3(3)
O(1)	-602(4)	5282(3)	2114(3)	30.8(10)
O(2)	1546(5)	4721(3)	-269(3)	30.0(9)
O(3)	2966(5)	3475(4)	1968(3)	37.3(11)
O(4)	5370(5)	6095(4)	233(3)	35.1(10)
O(5)	1530(5)	8003(3)	233(3)	30.8(9)
O(6)	5436(4)	9558(3)	2086(2)	27.0(9)
O(7)	4525(4)	9998(3)	985(2)	21.3(8)
N	1670(4)	7571(3)	2243(2)	16.3(8)
C(1)	417(6)	5476(4)	1725(3)	21.3(10)
C(2)	1811(6)	5091(4)	216(3)	23.0(11)
C(3)	2770(6)	4287(4)	1645(3)	22.0(10)
C(4)	4259(6)	5955(4)	518(3)	22.8(11)
C(5)	1785(6)	7195(4)	529(3)	19.8(10)
C(6)	3030(5)	5783(4)	3051(3)	19.9(10)
C(7)	310(6)	6361(5)	3967(4)	29.8(13)
C(8)	2584(8)	5478(6)	4841(4)	35.9(15)
C(9)	2894(7)	7655(5)	3912(4)	30.1(12)
C(10)	5785(6)	4948(5)	2166(4)	28.4(12)
C(11)	4684(7)	3916(5)	3769(4)	37.0(15)
C(12)	5932(7)	6102(5)	3441(4)	32.5(14)
C(13)	4266(5)	7492(4)	1869(3)	17.3(9)
C(14)	3783(5)	8461(4)	1833(3)	15.1(8)
C(15)	2252(5)	8496(4)	2032(3)	16.3(9)
C(16)	4680(5)	9389(4)	1659(3)	17.4(9)

C(17)	5337(6)	10953(4)	766(3)	25.4(11)
C(18)	4654(7)	11785(4)	1162(4)	27.8(12)
C(19)	1572(5)	9455(4)	1985(3)	17.1(9)
C(20)	-655(5)	10910(4)	1911(3)	17.1(9)
C(21)	-1983(5)	11206(4)	2196(4)	23.9(11)
C(22)	-2400(6)	12234(4)	2009(3)	26.2(11)
C(23)	-1511(6)	12969(4)	1538(3)	26.8(11)
C(24)	-196(7)	12672(4)	1263(4)	29.2(12)
C(25)	232(6)	11649(4)	1446(3)	23.7(11)
C(26)	-987(5)	9072(4)	3112(3)	17.0(9)
C(27)	-2304(5)	8652(4)	3299(3)	21.1(10)
C(28)	-2879(6)	8350(4)	4071(3)	24.6(11)
C(29)	-2160(7)	8465(5)	4657(3)	29.4(12)
C(30)	-870(7)	8901(5)	4473(4)	31.6(13)
C(31)	-274(6)	9193(5)	3702(3)	25.3(11)
C(32)	-1018(5)	8939(4)	1499(3)	15.0(9)
C(33)	-1284(5)	7869(4)	1678(3)	17.9(9)
C(34)	-1898(5)	7424(4)	1176(3)	21.0(10)
C(35)	-2258(6)	8024(5)	503(3)	24.3(11)
C(36)	-1987(6)	9072(4)	325(3)	24.3(11)
C(37)	-1362(5)	9529(4)	820(3)	20.4(10)
C(100)	4224(8)	10202(6)	3822(5)	41.8(16)
CI(1)	2972(2)	10954(2)	3346.2(12)	55.0(5)
CI(2)	5461.2(18)	10980.2(15)	4009.5(12)	44.1(4)
CI(3)	805(2)	3411.9(16)	3776.7(12)	49.6(5)
CI(4)	-1432(3)	1997(3)	3952.8(15)	85.3(10)
C(200)	-259(12)	2818(10)	3323(5)	77(4)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

W-C(2)	2.008(6)	N-C(15)	1.326(6)
W-C(3)	2.029(5)	C(13)-C(14)	1.334(7)
W-C(1)	2.034(6)	C(14)-C(16)	1.490(7)
W-C(4)	2.036(6)	C(14)-C(15)	1.500(7)
W-C(5)	2.065(5)	C(15)-C(19)	1.396(7)
W-P(1)	2.5139(14)	C(17)-C(18)	1.498(8)
P(1)-N	1.686(4)	C(20)-C(25)	1.385(7)
P(1)-C(13)	1.806(5)	C(20)-C(21)	1.400(7)
P(1)-C(6)	1.838(5)	C(21)-C(22)	1.386(7)
P(2)-C(19)	1.727(5)	C(22)-C(23)	1.387(9)
P(2)-C(26)	1.803(5)	C(23)-C(24)	1.384(9)
P(2)-C(32)	1.803(5)	C(24)-C(25)	1.383(8)
P(2)-C(20)	1.809(5)	C(26)-C(31)	1.392(8)
Si(1)-C(9)	1.868(7)	C(26)-C(27)	1.401(7)
Si(1)-C(8)	1.871(6)	C(27)-C(28)	1.386(8)
Si(1)-C(7)	1.871(6)	C(28)-C(29)	1.386(9)
Si(1)-C(6)	1.906(6)	C(29)-C(30)	1.385(9)
Si(2)-C(11)	1.861(6)	C(30)-C(31)	1.389(8)
Si(2)-C(12)	1.873(6)	C(32)-C(37)	1.383(7)
Si(2)-C(10)	1.881(6)	C(32)-C(33)	1.404(7)
Si(2)-C(6)	1.910(5)	C(33)-C(34)	1.386(8)
O(1)-C(1)	1.136(7)	C(34)-C(35)	1.383(8)
O(2)-C(2)	1.139(7)	C(35)-C(36)	1.378(8)
O(3)-C(3)	1.131(7)	C(36)-C(37)	1.390(8)
O(4)-C(4)	1.142(7)	C(100)-Cl(2)	1.739(8)
O(5)-C(5)	1.125(7)	C(100)-Cl(1)	1.766(8)
O(6)-C(16)	1.204(7)	Cl(3)-C(200)	1.719(10)
O(7)-C(16)	1.330(6)	Cl(4)-C(200)	1.725(10)
O(7)-C(17)	1.470(6)		

C(2)-W-C(3)	89.6(2)	C(11)-Si(2)-C(10)	104.6(3)
C(2)-W-C(1)	93.6(2)	C(12)-Si(2)-C(10)	105.9(3)
C(3)-W-C(1)	85.2(2)	C(11)-Si(2)-C(6)	108.8(3)
C(2)-W-C(4)	91.1(2)	C(12)-Si(2)-C(6)	111.2(3)
C(3)-W-C(4)	92.2(2)	C(10)-Si(2)-C(6)	114.8(3)
C(1)-W-C(4)	174.6(2)	C(16)-O(7)-C(17)	116.1(4)
C(2)-W-C(5)	91.8(2)	C(15)-N-P(1)	110.8(3)
C(3)-W-C(5)	178.0(2)	O(1)-C(1)-W	175.6(5)
C(1)-W-C(5)	93.3(2)	O(2)-C(2)-W	179.0(5)
C(4)-W-C(5)	89.3(2)	O(3)-C(3)-W	176.7(5)
C(2)-W-P(1)	176.22(16)	O(4)-C(4)-W	177.3(5)
C(3)-W-P(1)	94.04(17)	O(5)-C(5)-W	178.6(5)
C(1)-W-P(1)	85.68(16)	P(1)-C(6)-Si(1)	113.7(3)
C(4)-W-P(1)	89.89(17)	P(1)-C(6)-Si(2)	114.6(3)
C(5)-W-P(1)	84.56(16)	Si(1)-C(6)-Si(2)	115.1(3)
N-P(1)-C(13)	93.9(2)	C(14)-C(13)-P(1)	108.2(4)
N-P(1)-C(6)	110.5(2)	C(13)-C(14)-C(16)	123.3(4)
C(13)-P(1)-C(6)	106.2(2)	C(13)-C(14)-C(15)	112.2(4)
N-P(1)-W	110.22(16)	C(16)-C(14)-C(15)	124.5(4)
C(13)-P(1)-W	117.28(18)	N-C(15)-C(19)	126.0(5)
C(6)-P(1)-W	116.45(19)	N-C(15)-C(14)	114.4(4)
C(19)-P(2)-C(26)	114.2(2)	C(19)-C(15)-C(14)	119.6(4)
C(19)-P(2)-C(32)	114.8(2)	O(6)-C(16)-O(7)	125.0(5)
C(26)-P(2)-C(32)	107.9(2)	O(6)-C(16)-C(14)	123.4(5)
C(19)-P(2)-C(20)	107.8(2)	O(7)-C(16)-C(14)	111.6(4)
C(26)-P(2)-C(20)	105.7(2)	O(7)-C(17)-C(18)	110.7(5)
C(32)-P(2)-C(20)	105.7(2)	C(15)-C(19)-P(2)	121.7(4)
C(9)-Si(1)-C(8)	107.0(3)	C(25)-C(20)-C(21)	119.5(5)
C(9)-Si(1)-C(7)	112.4(3)	C(25)-C(20)-P(2)	122.3(4)
C(8)-Si(1)-C(7)	106.5(3)	C(21)-C(20)-P(2)	118.1(4)
C(9)-Si(1)-C(6)	112.3(3)	C(22)-C(21)-C(20)	119.8(5)
C(8)-Si(1)-C(6)	109.9(3)	C(21)-C(22)-C(23)	120.4(5)
C(7)-Si(1)-C(6)	108.6(3)	C(24)-C(23)-C(22)	119.6(5)
C(11)-Si(2)-C(12)	111.4(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.6(5)

C(24)-C(25)-C(20)	120.1(5)	C(37)-C(32)-P(2)	119.5(4)
C(31)-C(26)-C(27)	119.7(5)	C(33)-C(32)-P(2)	121.1(4)
C(31)-C(26)-P(2)	117.4(4)	C(34)-C(33)-C(32)	119.6(5)
C(27)-C(26)-P(2)	122.8(4)	C(35)-C(34)-C(33)	120.7(5)
C(28)-C(27)-C(26)	119.7(5)	C(36)-C(35)-C(34)	119.8(5)
C(27)-C(28)-C(29)	120.4(5)	C(35)-C(36)-C(37)	120.3(5)
C(30)-C(29)-C(28)	120.0(5)	C(32)-C(37)-C(36)	120.3(5)
C(29)-C(30)-C(31)	120.2(6)	Cl(2)-C(100)-Cl(1)	111.5(4)
C(30)-C(31)-C(26)	120.0(6)	Cl(3)-C(200)-Cl(4)	114.0(5)
C(37)-C(32)-C(33)	119.4(5)	C(14)-C(15)-C(19)-P(2)	174.47 (0.4)

{[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-4-ethoxycarbonyl-5-(C-triphenyl-phosphonio-methylid-1-yl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ P]pentacarbonylwolfram (0)} (137):

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Strukturkennzeichen	rotauge		
Summenformel	C50 H66 N O11 P2 Si2 W		
Molmasse	1159.01		
Temperatur	133(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Orthorhomb		
Raumgruppe	Pna2(1)		
Zelldimensionen	a = 39.874(3) Å	α= 90°	
	b = 9.8148(6) Å	β= 90°	
	c = 14.1285(11) Å	γ= 90°	
Volumen	5529.3(7) Å³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.392 Mg/m³		
Absorptionskoeffizient	2.245 mm⁻¹		
F(000)	2372		
Kristallgröße	0.30 x 0.23 x 0.05 mm³		
Gemessener theta-Bereich	1.02 to 28.29°		
Indexgrenzen	-53<=h<=52, -13<=k<=13, -18<=l<=18		
Anzahl der gemessenen Reflexe	100425		
Unabhängige Reflexe	13692 [R(int) = 0.0582]		
Completeness to theta = 28.29°	100.0 %		
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents		
Max. und Min. Transmission	0.9281 and 0.7099		
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F² (Full-matrix)		
Daten / Restraints / Parameter	13692 / 60 / 612		
Übereinstimmungsgüte an F²	0.974		
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0658		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0695		
Absolute Strukturparameter	0.002(4)		
Größtes Maximum und Minimum	1.577 and -0.721 e.Å⁻³		

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W	713.8(1)	5106.6(1)	3744.2(2)	23.3(1)
P(1)	763.4(2)	7350.0(10)	4609.4(7)	18.7(2)
P(2)	2365.2(2)	7094.2(9)	6668.1(6)	14.9(2)
Si(1)	537.3(3)	7246.8(11)	6708.5(8)	25.2(2)
Si(2)	322.8(3)	9773.2(11)	5391.2(9)	29.8(3)
O(1)	690.5(8)	2309(4)	2663(3)	57.1(11)
O(2)	1306.7(8)	6143(3)	2414(2)	43.4(8)
O(3)	129.4(8)	3968(4)	5046(2)	49.0(9)
O(4)	1269.5(8)	3924(3)	5147(2)	47.1(9)
O(5)	169.5(8)	6507(3)	2426(2)	45.7(8)
O(6)	1504.4(7)	10882(3)	3379.1(19)	31.8(7)
O(7)	1202.7(7)	9857(3)	2242.3(18)	27.1(6)
O(8)	2384.6(6)	9185(3)	4319.5(18)	30.9(7)
O(9)	2756.2(6)	8529(2)	5427.1(17)	20.2(5)
N(1)	1141.9(7)	7549(3)	5115(2)	18.6(6)
C(1)	697.6(10)	3322(5)	3045(3)	34.8(10)
C(2)	1094.9(11)	5787(5)	2885(3)	32.2(10)
C(3)	339.2(11)	4403(4)	4595(3)	32.0(10)
C(4)	1067.8(10)	4341(4)	4650(3)	31.7(10)
C(5)	364.4(11)	5989(4)	2892(3)	30.2(9)
C(6)	443.9(9)	7909(4)	5458(3)	21.4(8)
C(7)	740.8(10)	5545(5)	6716(3)	29.7(10)
C(8)	130.8(11)	7016(5)	7330(3)	41.4(11)
C(9)	809.3(12)	8467(5)	7374(3)	40.5(11)
C(10)	16.0(17)	10238(5)	6319(5)	48.5(14)
C(11)	99.1(13)	10104(5)	4262(3)	45.3(12)
C(12)	693.0(11)	10918(4)	5499(3)	38.8(11)
C(13)	837.0(8)	8619(3)	3716(3)	20.0(6)
C(14)	1158.1(7)	8979(3)	3773(3)	18.7(6)

C(15)	1335.3(9)	8320(3)	4587(2)	18.3(7)
C(16)	1316.9(9)	10017(4)	3130(3)	24.6(8)
C(17)	1316.6(10)	10890(5)	1569(3)	34.5(10)
C(18)	1158.1(13)	10505(6)	638(3)	55.5(14)
C(19)	1692.5(9)	8466(3)	4714(2)	18.5(7)
C(20)	1856.6(8)	7818(3)	5421(2)	16.9(7)
C(21)	2203.0(9)	7865(3)	5648(2)	17.0(7)
C(22)	2440.1(8)	8590(4)	5054(2)	18.0(7)
C(23)	3015.0(9)	9287(5)	4947(3)	31.8(10)
C(24)	3322.6(11)	9192(6)	5534(4)	56.3(16)
C(25)	2015.4(9)	6476(3)	7352(2)	16.5(7)
C(26)	1876.2(9)	7272(4)	8060(2)	23.4(8)
C(27)	1586.8(10)	6846(4)	8514(2)	27.6(9)
C(28)	1433.3(10)	5634(4)	8268(3)	24.9(8)
C(29)	1574.6(10)	4825(4)	7570(3)	27.6(8)
C(30)	1864.2(9)	5242(4)	7114(3)	22.8(8)
C(31)	2635.8(8)	5646(3)	6443(2)	16.1(7)
C(32)	2729.3(9)	4807(3)	7199(3)	21.0(7)
C(33)	2940.5(9)	3724(4)	7046(3)	23.5(8)
C(34)	3057.4(10)	3434(4)	6147(3)	29.1(9)
C(35)	2962.8(10)	4254(4)	5393(3)	30.3(9)
C(36)	2750.1(10)	5361(4)	5538(3)	23.4(8)
C(37)	2589.6(8)	8304(3)	7398(2)	15.7(7)
C(38)	2456.1(10)	9608(4)	7479(3)	22.0(8)
C(39)	2616.1(10)	10584(4)	8040(3)	26.4(8)
C(40)	2909.0(11)	10257(4)	8504(3)	33.0(11)
C(41)	3042.6(10)	8957(4)	8418(3)	30.7(9)
C(42)	2883.3(9)	7979(4)	7864(3)	23.9(8)
C(91)	4346.9(14)	7675(5)	3630(5)	70.5(17)
C(92)	4395.3(16)	8353(6)	4567(5)	75.9(19)
C(93)	4318.0(14)	10349(7)	5443(4)	61.9(19)
C(94)	4230.2(16)	11793(7)	5338(5)	80(2)
O(91)	4293.1(8)	9692(4)	4556(3)	55.7(10)
C(95)	3444.8(13)	6024(5)	3156(3)	49.2(13)

C(96)	3434.6(11)	6028(5)	2091(3)	38.0(10)
C(97)	3090.8(11)	6644(4)	792(3)	33.4(10)
C(98)	2750.8(12)	7190(5)	546(3)	45.9(12)
O(92)	3141.3(7)	6719(3)	1796(2)	29.8(6)

Tabelle 3: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$].

W-C(1)	2.012(4)	N(1)-C(15)	1.313(4)
W-C(5)	2.035(5)	C(13)-C(14)	1.331(4)
W-C(3)	2.038(5)	C(14)-C(15)	1.497(5)
W-C(4)	2.048(4)	C(14)-C(16)	1.504(5)
W-C(2)	2.056(5)	C(15)-C(19)	1.443(5)
W-P(1)	2.5262(10)	C(17)-C(18)	1.507(6)
P(1)-N(1)	1.681(3)	C(19)-C(20)	1.353(5)
P(1)-C(13)	1.797(4)	C(20)-C(21)	1.419(5)
P(1)-C(6)	1.833(4)	C(21)-C(22)	1.451(5)
P(2)-C(21)	1.752(3)	C(23)-C(24)	1.484(5)
P(2)-C(25)	1.802(4)	C(25)-C(26)	1.385(5)
P(2)-C(37)	1.809(3)	C(25)-C(30)	1.394(5)
P(2)-C(31)	1.813(4)	C(26)-C(27)	1.385(5)
Si(1)-C(8)	1.857(4)	C(27)-C(28)	1.382(5)
Si(1)-C(7)	1.857(5)	C(28)-C(29)	1.385(6)
Si(1)-C(9)	1.870(4)	C(29)-C(30)	1.384(5)
Si(1)-C(6)	1.919(4)	C(31)-C(36)	1.385(5)
Si(2)-C(10)	1.850(6)	C(31)-C(32)	1.400(5)
Si(2)-C(11)	1.856(5)	C(32)-C(33)	1.373(5)
Si(2)-C(12)	1.861(4)	C(33)-C(34)	1.383(5)
Si(2)-C(6)	1.895(4)	C(34)-C(35)	1.387(6)
O(1)-C(1)	1.131(5)	C(35)-C(36)	1.393(5)
O(2)-C(2)	1.130(5)	C(37)-C(42)	1.381(5)
O(3)-C(3)	1.135(5)	C(37)-C(38)	1.391(5)
O(4)-C(4)	1.144(5)	C(38)-C(39)	1.398(5)
O(5)-C(5)	1.138(5)	C(39)-C(40)	1.377(6)
O(6)-C(16)	1.184(4)	C(40)-C(41)	1.388(6)
O(7)-C(16)	1.344(5)	C(41)-C(42)	1.392(5)
O(7)-C(17)	1.462(4)	C(91)-C(92)	1.494(9)
O(8)-C(22)	1.211(4)	C(92)-O(91)	1.376(7)
O(9)-C(22)	1.368(4)	C(93)-O(91)	1.414(8)
O(9)-C(23)	1.442(4)	C(93)-C(94)	1.467(9)

C(95)-C(96)	1.505(6)	C(8)-Si(1)-C(6)	107.91(19)
C(96)-O(92)	1.415(5)	C(7)-Si(1)-C(6)	113.22(18)
C(97)-O(92)	1.435(5)	C(9)-Si(1)-C(6)	111.02(18)
C(97)-C(98)	1.498(6)	C(10)-Si(2)-C(11)	104.4(3)
C(1)-W-C(5)	93.30(17)	C(10)-Si(2)-C(12)	108.5(2)
C(1)-W-C(3)	88.36(18)	C(11)-Si(2)-C(12)	110.2(2)
C(5)-W-C(3)	89.52(16)	C(10)-Si(2)-C(6)	111.8(2)
C(1)-W-C(4)	90.55(18)	C(11)-Si(2)-C(6)	109.51(19)
C(5)-W-C(4)	176.14(17)	C(12)-Si(2)-C(6)	112.14(18)
C(3)-W-C(4)	90.72(17)	C(16)-O(7)-C(17)	114.9(3)
C(1)-W-C(2)	90.93(18)	C(22)-O(9)-C(23)	117.1(3)
C(5)-W-C(2)	91.05(17)	C(15)-N(1)-P(1)	110.7(2)
C(3)-W-C(2)	179.12(17)	O(1)-C(1)-W	179.0(5)
C(4)-W-C(2)	88.77(15)	O(2)-C(2)-W	179.0(4)
C(1)-W-P(1)	177.32(12)	O(3)-C(3)-W	177.3(4)
C(5)-W-P(1)	88.23(11)	O(4)-C(4)-W	178.9(4)
C(3)-W-P(1)	93.86(12)	O(5)-C(5)-W	178.6(4)
C(4)-W-P(1)	87.91(12)	P(1)-C(6)-Si(2)	115.70(19)
C(2)-W-P(1)	86.83(12)	P(1)-C(6)-Si(1)	111.46(18)
N(1)-P(1)-C(13)	94.09(15)	Si(2)-C(6)-Si(1)	115.0(2)
N(1)-P(1)-C(6)	108.15(15)	C(14)-C(13)-P(1)	107.4(3)
C(13)-P(1)-C(6)	111.43(16)	C(13)-C(14)-C(15)	112.7(3)
N(1)-P(1)-W	112.15(11)	C(13)-C(14)-C(16)	123.3(4)
C(13)-P(1)-W	106.07(13)	C(15)-C(14)-C(16)	123.9(3)
C(6)-P(1)-W	121.51(12)	N(1)-C(15)-C(19)	124.5(3)
C(21)-P(2)-C(25)	107.50(16)	N(1)-C(15)-C(14)	114.1(3)
C(21)-P(2)-C(37)	111.59(16)	C(19)-C(15)-C(14)	121.2(3)
C(25)-P(2)-C(37)	107.36(16)	O(6)-C(16)-O(7)	125.1(4)
C(21)-P(2)-C(31)	114.48(16)	O(6)-C(16)-C(14)	124.9(4)
C(25)-P(2)-C(31)	106.91(16)	O(7)-C(16)-C(14)	110.0(3)
C(37)-P(2)-C(31)	108.66(16)	O(7)-C(17)-C(18)	105.3(4)
C(8)-Si(1)-C(7)	105.6(2)	C(20)-C(19)-C(15)	121.5(3)
C(8)-Si(1)-C(9)	110.3(2)	C(19)-C(20)-C(21)	128.5(3)
C(7)-Si(1)-C(9)	108.7(2)	C(20)-C(21)-C(22)	121.3(3)

C(20)-C(21)-P(2)	122.1(3)	C(42)-C(37)-C(38)	119.9(3)
C(22)-C(21)-P(2)	116.6(3)	C(32)-C(33)-C(34)	120.7(4)
O(8)-C(22)-O(9)	121.3(3)	C(33)-C(34)-C(35)	119.6(4)
O(8)-C(22)-C(21)	127.8(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.3(4)
O(9)-C(22)-C(21)	110.8(3)	C(31)-C(36)-C(35)	119.5(4)
O(9)-C(23)-C(24)	107.2(3)	C(42)-C(37)-P(2)	122.7(3)
C(26)-C(25)-C(30)	119.4(3)	C(38)-C(37)-P(2)	117.5(3)
C(26)-C(25)-P(2)	120.5(3)	C(37)-C(38)-C(39)	120.2(4)
C(30)-C(25)-P(2)	119.9(3)	C(40)-C(39)-C(38)	119.8(4)
C(25)-C(26)-C(27)	119.9(3)	C(39)-C(40)-C(41)	119.9(4)
C(28)-C(27)-C(26)	120.8(4)	C(40)-C(41)-C(42)	120.5(4)
C(27)-C(28)-C(29)	119.5(4)	C(37)-C(42)-C(41)	119.7(4)
C(30)-C(29)-C(28)	120.1(4)	O(91)-C(92)-C(91)	112.2(5)
C(29)-C(30)-C(25)	120.3(4)	O(91)-C(93)-C(94)	109.5(5)
C(36)-C(31)-C(32)	119.9(3)	C(92)-O(91)-C(93)	113.9(5)
C(36)-C(31)-P(2)	121.1(3)	O(92)-C(96)-C(95)	108.6(4)
C(32)-C(31)-P(2)	119.1(3)	O(92)-C(97)-C(98)	109.7(3)
C(33)-C(32)-C(31)	119.9(3)	C(96)-O(92)-C(97)	112.5(3)

Z-Bis(diisopropylamino)phosphanyl-2,3(bis(methoxycarbonyl))-3-(cyano)ethen (184):

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Strukturkennzeichen	Salmon		
Summenformel	C19 H34 N3 O4 P		
Molmasse	399.46		
Temperatur	133(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2(1)/c		
Zelldimensionen	a = 17.513(2) Å	α= 90°	
	b = 7.6721(11) Å	β= 92.795(8)°	
	c = 33.261(4) Å	γ= 90°	
Volumen	4463.7(10) Å³		
Z	8		
Berechnete Dichte	1.189 Mg/m³		
Absorptionskoeffizient	0.150 mm⁻¹		
F(000)	1728		
Kristallgröße	0.37 x 0.31 x 0.13 mm³		
Gemessener theta-Bereich	1.16 to 30.04°		
Indexgrenzen	-24<=h<=24, -10<=k<=10, -46<=l<=46		
Anzahl der gemessenen Reflexe	71182		
Unabhängige Reflexe	13036 [R(int) = 0.0921]		
Completeness to theta = 30.00°	99.9 %		
Absorptionskorrektur	None		
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F² (Full-matrix)		
Daten / Restraints / Parameter	13036 / 0 / 508		
Übereinstimmungsgüte an F²	0.895		
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0423, wR2 = 0.1054		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0746, wR2 = 0.1202		
Größtes Maximum und Minimum	0.456 and -0.297 e.Å⁻³		

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P	3516.4(2)	2320.4(5)	1346.5(1)	15.3(1)
O(1)	5364.5(6)	2906.6(15)	1850.6(3)	25.6(2)
O(2)	5061.5(6)	5427.0(14)	1530.0(3)	22.1(2)
O(3)	6122.0(6)	3373.5(15)	1065.2(3)	25.8(2)
O(4)	5886.8(5)	1696.1(14)	518.8(3)	21.5(2)
N(1)	3100.1(6)	3824.7(16)	1041.9(4)	17.6(2)
N(2)	3438.9(7)	2807.2(15)	1835.7(4)	18.0(2)
N(3)	4117.8(8)	341.8(19)	398.0(4)	30.1(3)
C(1)	4537.0(7)	2845.1(18)	1258.7(4)	15.7(3)
C(2)	4869.2(8)	2207.7(18)	930.2(4)	16.8(3)
C(3)	5046.6(8)	3697(2)	1579.6(4)	18.4(3)
C(4)	5698.0(8)	2504.3(19)	853.7(4)	18.5(3)
C(5)	4440.1(8)	1178(2)	634.8(5)	20.5(3)
C(6)	5584.1(10)	6380(2)	1800.7(5)	32.3(4)
C(7)	6688.9(8)	1817(2)	431.6(5)	24.1(3)
C(8)	2349.6(8)	3407(2)	830.3(5)	20.8(3)
C(9)	1704.0(9)	3320(3)	1116.6(6)	44.0(5)
C(10)	2373.1(10)	1794(2)	570.3(6)	33.5(4)
C(11)	3419.5(8)	5559.7(19)	946.1(5)	19.9(3)
C(12)	2907.8(10)	7074(2)	1062.3(6)	30.5(4)
C(13)	3605.9(9)	5680(2)	503.4(5)	27.6(3)
C(14)	3248.0(9)	1346(2)	2108.6(5)	23.4(3)
C(15)	2448.4(10)	594(2)	2019.2(6)	35.3(4)
C(16)	3854.5(10)	-85(2)	2111.0(5)	31.3(4)
C(17)	3447.2(8)	4577.2(19)	2013.4(4)	18.9(3)
C(18)	2643.7(9)	5175(2)	2113.6(5)	27.0(3)
C(19)	3987.7(9)	4730(2)	2388.3(5)	24.2(3)
P'	956.1(2)	2323.2(5)	3855.5(1)	15.2(1)
O(1')	2557.0(6)	2923.2(15)	3231.1(3)	25.6(2)

O(2')	2395.7(6)	5435.9(14)	3572.0(3)	21.9(2)
O(3')	3639.1(6)	3340.5(15)	3952.4(3)	25.7(2)
O(4')	3640.9(6)	1710.9(15)	4515.5(3)	24.2(2)
N(1')	667.9(7)	2777.6(16)	3376.9(4)	18.5(2)
N(2')	662.3(6)	3847.7(16)	4175.0(3)	16.6(2)
N(3')	1944.4(7)	321.7(19)	4747.9(4)	27.4(3)
C(1')	1998.3(8)	2844.7(19)	3871.8(4)	17.1(3)
C(2')	2462.5(8)	2195.2(19)	4173.2(4)	18.0(3)
C(3')	2361.6(8)	3710(2)	3522.1(4)	19.2(3)
C(4')	3312.9(8)	2491.3(19)	4193.2(4)	19.4(3)
C(5')	2162.2(8)	1165.5(19)	4492.6(4)	19.6(3)
C(6')	2810.0(10)	6394(2)	3275.2(5)	30.5(4)
C(7')	4466.9(8)	1909(2)	4556.2(5)	30.4(4)
C(8')	571.5(8)	4528(2)	3196.3(4)	21.7(3)
C(9')	-270.6(9)	5046(2)	3136.8(5)	31.7(4)
C(10')	965.7(9)	4694(2)	2797.5(5)	28.4(4)
C(11')	380.0(9)	1276(2)	3129.3(5)	24.2(3)
C(12')	-331.3(9)	450(2)	3292.7(5)	30.4(4)
C(13')	1005.3(11)	-73(2)	3071.3(6)	35.7(4)
C(14')	9.2(8)	3431.5(19)	4432.8(4)	18.4(3)
C(15')	-749.2(9)	3308(3)	4192.5(5)	37.0(4)
C(16')	150.2(12)	1831(3)	4690.9(6)	41.7(5)
C(17')	1018.3(8)	5581.5(18)	4246.8(4)	17.2(3)
C(18')	1400.8(8)	5710(2)	4668.1(4)	21.4(3)
C(19')	456.2(9)	7089(2)	4167.2(5)	25.0(3)

Tabelle 3: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$].

P-N(1)	1.6787(12)	P'-N(2')	1.6779(12)
P-N(2)	1.6812(13)	P'-N(1')	1.6829(12)
P-C(1)	1.8690(14)	P'-C(1')	1.8668(14)
O(1)-C(3)	1.2003(18)	O(1')-C(3')	1.2044(18)
O(2)-C(3)	1.3383(18)	O(2')-C(3')	1.3358(19)
O(2)-C(6)	1.4498(18)	O(2')-C(6')	1.4531(18)
O(3)-C(4)	1.2001(17)	O(3')-C(4')	1.1987(18)
O(4)-C(4)	1.3305(17)	O(4')-C(4')	1.3330(18)
O(4)-C(7)	1.4512(17)	O(4')-C(7')	1.4543(17)
N(1)-C(11)	1.4844(18)	N(1')-C(8')	1.478(2)
N(1)-C(8)	1.4952(17)	N(1')-C(11')	1.4894(19)
N(2)-C(17)	1.4809(19)	N(2')-C(17')	1.4835(18)
N(2)-C(14)	1.4910(19)	N(2')-C(14')	1.4972(17)
N(3)-C(5)	1.143(2)	N(3')-C(5')	1.148(2)
C(1)-C(2)	1.3541(19)	C(1')-C(2')	1.354(2)
C(1)-C(3)	1.5065(19)	C(1')-C(3')	1.507(2)
C(2)-C(5)	1.443(2)	C(2')-C(5')	1.444(2)
C(2)-C(4)	1.5031(19)	C(2')-C(4')	1.5049(19)
C(8)-C(10)	1.511(2)	C(8')-C(10')	1.530(2)
C(8)-C(9)	1.515(2)	C(8')-C(9')	1.531(2)
C(11)-C(13)	1.527(2)	C(11')-C(12')	1.522(2)
C(11)-C(12)	1.529(2)	C(11')-C(13')	1.526(2)
C(14)-C(16)	1.527(2)	C(14')-C(16')	1.512(2)
C(14)-C(15)	1.530(2)	C(14')-C(15')	1.519(2)
C(17)-C(18)	1.532(2)	C(17')-C(18')	1.527(2)
C(17)-C(19)	1.533(2)	C(17')-C(19')	1.533(2)

N(1)-P-N(2)	112.23(6)	N(2)-C(17)-C(19)	112.85(12)
N(1)-P-C(1)	98.51(6)	C(18)-C(17)-C(19)	109.72(12)
N(2)-P-C(1)	103.08(6)	N(2')-P'-N(1')	111.58(6)
C(3)-O(2)-C(6)	116.06(12)	N(2')-P'-C(1')	99.31(6)
C(4)-O(4)-C(7)	114.83(11)	N(1')-P'-C(1')	103.34(6)
C(11)-N(1)-C(8)	115.04(11)	C(3')-O(2')-C(6')	115.99(12)
C(11)-N(1)-P	126.08(9)	C(4')-O(4')-C(7')	114.56(12)
C(8)-N(1)-P	118.85(10)	C(8')-N(1')-C(11')	116.70(12)
C(17)-N(2)-C(14)	116.40(11)	C(8')-N(1')-P'	126.57(10)
C(17)-N(2)-P	126.18(10)	C(11')-N(1')-P'	116.15(10)
C(14)-N(2)-P	116.96(10)	C(17')-N(2')-C(14')	115.20(11)
C(2)-C(1)-C(3)	117.74(12)	C(17')-N(2')-P'	125.98(9)
C(2)-C(1)-P	120.01(10)	C(14')-N(2')-P'	118.72(9)
C(3)-C(1)-P	121.37(10)	C(2')-C(1')-C(3')	118.20(12)
C(1)-C(2)-C(5)	121.14(12)	C(2')-C(1')-P'	119.56(11)
C(1)-C(2)-C(4)	122.57(13)	C(3')-C(1')-P'	121.40(10)
C(5)-C(2)-C(4)	116.29(12)	C(1')-C(2')-C(5')	121.26(13)
O(1)-C(3)-O(2)	125.61(14)	C(1')-C(2')-C(4')	122.29(13)
O(1)-C(3)-C(1)	123.38(14)	C(5')-C(2')-C(4')	116.44(12)
O(2)-C(3)-C(1)	110.94(12)	O(1')-C(3')-O(2')	125.71(14)
O(3)-C(4)-O(4)	125.30(13)	O(1')-C(3')-C(1')	123.17(14)
O(3)-C(4)-C(2)	124.05(13)	O(2')-C(3')-C(1')	111.03(12)
O(4)-C(4)-C(2)	110.65(12)	O(3')-C(4')-O(4')	125.50(13)
N(3)-C(5)-C(2)	178.18(16)	O(3')-C(4')-C(2')	123.73(13)
N(1)-C(8)-C(10)	113.39(12)	O(4')-C(4')-C(2')	110.76(12)
N(1)-C(8)-C(9)	112.31(13)	N(3')-C(5')-C(2')	177.93(15)
C(10)-C(8)-C(9)	111.46(15)	N(1')-C(8')-C(10')	112.35(13)
N(1)-C(11)-C(13)	111.20(12)	N(1')-C(8')-C(9')	112.25(13)
N(1)-C(11)-C(12)	113.32(12)	C(10')-C(8')-C(9')	109.82(13)
C(13)-C(11)-C(12)	110.69(13)	N(1')-C(11')-C(12')	112.69(13)
N(2)-C(14)-C(16)	111.54(12)	N(1')-C(11')-C(13')	111.64(13)
N(2)-C(14)-C(15)	113.29(13)	C(12')-C(11')-C(13')	111.56(15)
C(16)-C(14)-C(15)	111.08(14)	N(2')-C(14')-C(16')	112.97(12)
N(2)-C(17)-C(18)	111.73(12)	N(2')-C(14')-C(15')	112.62(12)

C(16')-C(14')-C(15')	111.25(15)	N(2')-C(17')-C(19')	112.79(11)
N(2')-C(17')-C(18')	111.58(12)	C(18')-C(17')-C(19')	111.03(12)

{{[4-Phenyl-5-methylen-2-(*N*-triphenylphosphonio-imidoyl)- Δ^2 -2,3,4-oxazaphospholen- κP]pentacarbonylwolfram(0)} (209):

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Strukturkennzeichen	wp2o	
Summenformel	C32 H22 N2 O6 P2 W*0.5C4H8O*0.5 C4H10O	
Molmasse	846.90	
Crystal habit	colorless cube	
Kristallgröße	0.18 x 0.18 x 0.18 mm ³	
Crystal system	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimension	a = 13.3810(10)	$\alpha = 69.6000(10)^\circ$
	b = 17.0140(10)	$\beta = 77.8300(10)^\circ$
	c = 18.8340(10)	$\gamma = 73.9900(10)^\circ$
Zellvolumen	3831.6(4) mm ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.468 g-cm ⁻³	
F(000)	1674	
$\mu((\chi\mu^{-1})$	3.144	
Absorptionskorrektur	multiple scans ; 0.6015 min, 0.6015 max	
$\lambda((\oplus)$	0.71069	
Temperatur	150.0(10) K	
Maximum theta	30.02	
HKL Bereich	-18 18 ; -23 16 ; -26 25	
Anzahl der gemessenen Reflexe	31103	
Unique data	22222	
Unabhängige Reflexe	16986 ($R_{\text{int.}} = 0.0198$)	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0356$, $wR2 = 0.0998$	
Parameters refined	815	
Reflektion / Parameter	20	
Weights a, b	0.0570 ; 0.0000	
Übereinstimmungsgüte an F^2	1.017	
Größtes Maximum und Minimum ($e \approx^{-3}$)	1.960(0.121) / -1.519(0.121)	

Note : The asymmetric unit contains a highly disordered ether molecule. A suitable model

could not be found to describe it and it was consequently accounted for using the Platon SQUEEZE function.

Tabelle 2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	-3471(1)	8042(1)	666(1)	25(1)
W(2)	-4325(1)	4568(1)	-3243(1)	28(1)
P(1)	-1754(1)	7085(1)	409(1)	25(1)
P(2)	880(1)	8475(1)	-949(1)	30(1)
P(3)	-3420(1)	5018(1)	-2471(1)	27(1)
P(4)	-745(1)	6353(1)	-3831(1)	30(1)
O(1)	-36(2)	6961(2)	924(1)	33(1)
O(2)	-1455(2)	4429(1)	-2263(1)	31(1)
O(3)	-2004(2)	9266(2)	595(2)	51(1)
O(4)	-3489(2)	7206(2)	2461(2)	57(1)
O(5)	-5503(2)	9457(2)	879(2)	49(1)
O(6)	-3419(2)	8727(2)	-1141(1)	44(1)
O(7)	-4935(2)	6812(2)	789(2)	51(1)
O(8)	-4970(2)	6571(2)	-4131(2)	52(1)
O(9)	-6541(2)	4699(2)	-2232(2)	58(1)
O(10)	-5251(2)	4055(2)	-4382(2)	59(1)
O(11)	-3725(2)	2600(2)	-2259(2)	56(1)
O(12)	-2076(2)	4419(2)	-4240(2)	55(1)
N(1)	-859(2)	7624(2)	-174(2)	27(1)
N(2)	786(2)	7837(2)	-87(2)	32(1)
N(3)	-2543(2)	5603(2)	-3007(2)	30(1)
N(4)	-695(2)	5450(2)	-3167(2)	32(1)
C(1)	-922(2)	6612(2)	1177(2)	30(1)
C(2)	-1056(3)	6050(2)	1863(2)	39(1)
C(3)	-62(2)	7503(2)	173(2)	28(1)

C(4)	-2407(2)	4191(2)	-1939(2)	29(1)
C(5)	-2462(3)	3487(2)	-1374(2)	44(1)
C(6)	-1601(2)	5209(2)	-2846(2)	29(1)
C(7)	-1666(3)	6221(2)	26(2)	31(1)
C(8)	-903(3)	6086(3)	-570(2)	50(1)
C(9)	-809(4)	5408(3)	-837(3)	63(1)
C(10)	-1505(4)	4878(3)	-545(3)	68(1)
C(11)	-2266(4)	4999(3)	57(4)	82(2)
C(12)	-2342(3)	5667(2)	347(3)	56(1)
C(13)	1009(3)	7946(3)	-1650(2)	43(1)
C(14)	796(4)	8390(3)	-2395(3)	66(1)
C(15)	982(5)	7948(4)	-2920(3)	87(2)
C(16)	1379(5)	7103(5)	-2721(4)	86(2)
C(17)	1595(4)	6634(4)	-1985(4)	78(2)
C(18)	1401(3)	7061(3)	-1437(3)	58(1)
C(19)	-146(3)	9427(2)	-1145(2)	30(1)
C(20)	-1071(3)	9446(2)	-1402(2)	37(1)
C(21)	-1882(3)	10166(2)	-1478(2)	42(1)
C(22)	-1807(3)	10857(2)	-1285(2)	49(1)
C(23)	-897(3)	10847(2)	-1033(2)	43(1)
C(24)	-68(3)	10135(2)	-959(2)	35(1)
C(25)	2087(3)	8814(2)	-1082(2)	35(1)
C(26)	2406(4)	9350(3)	-1792(2)	64(1)
C(27)	3343(4)	9616(4)	-1896(3)	69(1)
C(28)	3938(3)	9343(3)	-1326(3)	59(1)
C(29)	3627(3)	8825(3)	-635(3)	58(1)
C(30)	2687(3)	8544(2)	-505(2)	42(1)
C(31)	-2534(2)	8844(2)	614(2)	33(1)
C(32)	-3466(3)	7516(2)	1821(2)	37(1)
C(33)	-4762(3)	8944(2)	801(2)	34(1)
C(34)	-4385(3)	7242(2)	735(2)	33(1)
C(35)	-3443(2)	8490(2)	-492(2)	31(1)
C(36)	-4179(5)	5691(4)	-1863(4)	34(1)
C(37)	-3620(4)	5977(4)	-1494(4)	74(3)

C(38)	-4147(5)	6529(5)	-1072(4)	94(4)
C(39)	-5233(5)	6796(5)	-1018(4)	69(3)
C(40)	-5791(4)	6510(5)	-1387(5)	75(2)
C(41)	-5264(5)	5958(5)	-1810(4)	65(2)
C(36A)	-4111(5)	5574(4)	-1794(3)	34(1)
C(37A)	-4135(6)	6443(4)	-1969(3)	74(3)
C(38A)	-4707(7)	6890(3)	-1468(4)	94(4)
C(39A)	-5255(6)	6470(4)	-792(4)	69(3)
C(40A)	-5231(5)	5601(4)	-616(3)	75(2)
C(41A)	-4659(5)	5153(3)	-1118(3)	65(2)
C(42)	-1397(3)	7250(2)	-3488(2)	44(1)
C(43)	-1782(4)	8056(3)	-3961(3)	67(1)
C(44)	-2221(6)	8738(3)	-3651(3)	103(2)
C(45)	-2255(6)	8590(4)	-2889(3)	103(2)
C(46)	-1880(5)	7794(3)	-2417(3)	82(2)
C(47)	-1442(4)	7117(3)	-2705(2)	53(1)
C(48)	-1282(3)	6440(2)	-4665(2)	31(1)
C(49)	-2345(3)	6742(2)	-4735(2)	41(1)
C(50)	-2724(3)	6728(3)	-5351(2)	47(1)
C(51)	-2062(3)	6396(3)	-5892(2)	51(1)
C(52)	-1011(3)	6090(2)	-5833(2)	42(1)
C(53)	-611(3)	6120(2)	-5225(2)	33(1)
C(54)	592(3)	6439(2)	-4140(2)	37(1)
C(55)	1407(3)	5755(3)	-3880(2)	40(1)
C(56)	2448(3)	5830(3)	-4129(3)	55(1)
C(57)	2655(3)	6588(3)	-4622(2)	57(1)
C(58)	1851(4)	7285(4)	-4890(3)	70(2)
C(59)	817(4)	7199(3)	-4647(2)	59(1)
C(60)	-4738(3)	5848(2)	-3826(2)	36(1)
C(61)	-5732(3)	4663(2)	-2584(2)	37(1)
C(62)	-4913(3)	4235(2)	-3966(2)	38(1)
C(63)	-3930(3)	3314(2)	-2616(2)	37(1)
C(64)	-2881(3)	4474(2)	-3897(2)	37(1)
O(13)	3270(10)	8837(6)	-5898(6)	216(4)

C(65)	4310(10)	8442(8)	-5825(6)	174(5)
C(66)	4923(8)	11170(10)	-3481(8)	216(6)
C(67)	-4390(10)	10862(6)	-2935(4)	184(5)
C(68)	3400(10)	8781(8)	-6590(6)	172(5)

Tabelle 3: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$].

W(1)-C(33)	2.007(3)	W(2)-C(62)	2.008(3)
W(1)-C(31)	2.060(3)	P(1)-C(7)	1.817(3)
W(1)-C(34)	2.025(3)	P(2)-N(2)	1.609(3)
P(1)-N(1)	1.683(3)	P(2)-C(13)	1.797(3)
P(1)-C(1)	1.831(3)	P(3)-N(3)	1.683(3)
P(2)-C(19)	1.793(3)	P(3)-C(4)	1.833(3)
P(2)-C(25)	1.801(3)	P(4)-N(4)	1.603(3)
P(3)-C(36A)	1.800(4)	P(4)-C(42)	1.796(4)
P(3)-C(36)	1.854(4)	O(1)-C(1)	1.392(4)
P(4)-C(54)	1.791(3)	O(2)-C(6)	1.391(4)
P(4)-C(48)	1.806(3)	O(3)-C(31)	1.127(4)
O(1)-C(3)	1.394(4)	O(5)-C(33)	1.147(4)
O(2)-C(4)	1.394(4)	O(7)-C(34)	1.139(4)
O(4)-C(32)	1.133(4)	O(9)-C(61)	1.142(4)
O(6)-C(35)	1.142(4)	O(11)-C(63)	1.152(4)
O(8)-C(60)	1.145(4)	N(1)-C(3)	1.298(4)
O(10)-C(62)	1.142(4)	N(3)-C(6)	1.298(4)
O(12)-C(64)	1.131(4)	C(1)-C(2)	1.323(5)
N(2)-C(3)	1.334(4)	C(7)-C(12)	1.382(5)
N(4)-C(6)	1.340(4)	C(8)-C(9)	1.378(5)
C(4)-C(5)	1.303(4)	C(10)-C(11)	1.388(7)
C(7)-C(8)	1.387(5)	C(13)-C(14)	1.390(6)
C(9)-C(10)	1.373(7)	C(14)-C(15)	1.385(6)
C(11)-C(12)	1.397(6)	C(15)-C(16)	1.333(8)
C(13)-C(18)	1.390(6)	C(17)-C(18)	1.403(6)
W(1)-P(1)	2.487(8)	C(16)-C(17)	1.382(8)
W(2)-C(61)	2.024(3)	C(19)-C(24)	1.401(4)
C(19)-C(20)	1.410(4)	C(20)-C(21)	1.381(5)
C(21)-C(22)	1.379(5)	C(22)-C(23)	1.391(5)
C(23)-C(24)	1.388(5)	C(25)-C(30)	1.363(5)
C(25)-C(26)	1.388(5)	C(26)-C(27)	1.400(6)
C(27)-C(28)	1.345(7)	C(28)-C(29)	1.348(7)

C(29)-C(30)	1.411(5)	C(36)-C(37)	1.3900
C(36)-C(41)	1.3900	C(37)-C(38)	1.3900
C(38)-C(39)	1.3900	C(39)-C(40)	1.3900
C(40)-C(41)	1.3900	C(36A)-C(37A)	1.3900
C(36A)-C(41A)	1.3900	C(37A)-C(38A)	1.3900
C(38A)-C(39A)	1.3900	C(39A)-C(40A)	1.3900
C(40A)-C(41A)	1.3900	C(42)-C(43)	1.376(6)
C(42)-C(47)	1.401(5)	C(43)-C(44)	1.407(6)
C(44)-C(45)	1.362(8)	C(45)-C(46)	1.360(8)
C(46)-C(47)	1.378(6)	C(48)-C(49)	1.391(5)
C(48)-C(53)	1.395(5)	C(49)-C(50)	1.370(5)
C(50)-C(51)	1.374(6)	C(51)-C(52)	1.372(6)
C(52)-C(53)	1.383(4)	C(54)-C(59)	1.382(5)
C(54)-C(55)	1.382(5)	C(55)-C(56)	1.399(5)
C(56)-C(57)	1.362(6)	C(57)-C(58)	1.387(7)
C(58)-C(59)	1.394(6)	O(13)-C(68)	1.31(1)
O(13)-C(65)	1.38(1)	C(65)-C(66)#2	1.55(1)
C(66)-C(67)#1	1.39(1)	C(66)-C(65)#2	1.55(1)
C(67)-C(66)#1	1.39(1)	C(67)-C(68)#2	1.57(1)
C(68)-C(67)#2	1.57(1)		
C(33)-W(1)-C(34)	89.7(1)	C(33)-W(1)-C(35)	91.4(1)
C(34)-W(1)-C(35)	90.0(1)	C(33)-W(1)-C(32)	91.6(1)
C(34)-W(1)-C(32)	87.8(1)	C(35)-W(1)-C(32)	176.3(1)
C(33)-W(1)-C(31)	90.6(1)	C(34)-W(1)-C(31)	179.0(1)
C(35)-W(1)-C(31)	90.9(1)	C(32)-W(1)-C(31)	91.2(1)
C(33)-W(1)-P(1)	172.4(1)	C(34)-W(1)-P(1)	97.1(1)
C(35)-W(1)-P(1)	85.3(1)	C(32)-W(1)-P(1)	92.0(1)
C(31)-W(1)-P(1)	82.6(1)	C(62)-W(2)-C(61)	90.4(1)
C(62)-W(2)-C(63)	90.1(1)	C(61)-W(2)-C(63)	89.0(1)
C(62)-W(2)-C(60)	92.3(1)	C(61)-W(2)-C(60)	89.4(1)
C(63)-W(2)-C(60)	177.1(1)	C(62)-W(2)-C(64)	90.7(1)
C(61)-W(2)-C(64)	178.9(1)	C(63)-W(2)-C(64)	90.8(1)

C(60)-W(2)-C(64)	90.7(1)	C(62)-W(2)-P(3)	173.1(1)
C(61)-W(2)-P(3)	96.2(1)	C(63)-W(2)-P(3)	92.0(1)
C(60)-W(2)-P(3)	85.8(1)	C(64)-W(2)-P(3)	82.7(1)
N(1)-P(1)-C(7)	104.2(1)	N(1)-P(1)-C(1)	91.9(1)
C(7)-P(1)-C(1)	105.4(2)	N(1)-P(1)-W(1)	113.2(1)
C(7)-P(1)-W(1)	120.9(1)	C(1)-P(1)-W(1)	116.9(1)
N(2)-P(2)-C(19)	115.3(1)	N(2)-P(2)-C(13)	112.9(2)
C(19)-P(2)-C(13)	109.0(2)	N(2)-P(2)-C(25)	105.2(2)
C(19)-P(2)-C(25)	107.2(2)	C(13)-P(2)-C(25)	106.7(2)
N(3)-P(3)-C(36A)	104.5(2)	N(3)-P(3)-C(4)	91.9(1)
C(36A)-P(3)-C(4)	102.6(2)	N(3)-P(3)-C(36)	101.5(2)
C(36A)-P(3)-C(36)	6.2(4)	C(4)-P(3)-C(36)	108.3(2)
N(3)-P(3)-W(2)	113.0(1)	C(36A)-P(3)-W(2)	123.0(2)
C(4)-P(3)-W(2)	116.9(1)	C(36)-P(3)-W(2)	120.6(2)
N(4)-P(4)-C(54)	105.1(2)	N(4)-P(4)-C(42)	112.4(2)
C(54)-P(4)-C(42)	106.7(2)	N(4)-P(4)-C(48)	115.3(1)
C(54)-P(4)-C(48)	106.6(2)	C(42)-P(4)-C(48)	110.1(2)
C(1)-O(1)-C(3)	110.6(2)	C(6)-O(2)-C(4)	111.1(2)
C(3)-N(1)-P(1)	110.9(2)	C(3)-N(2)-P(2)	118.0(2)
C(6)-N(3)-P(3)	111.0(2)	C(6)-N(4)-P(4)	117.7(2)
C(2)-C(1)-O(1)	121.8(3)	C(2)-C(1)-P(1)	131.0(3)
O(1)-C(1)-P(1)	107.2(2)	N(1)-C(3)-N(2)	128.9(3)
N(1)-C(3)-O(1)	119.4(3)	N(2)-C(3)-O(1)	111.8(3)
C(5)-C(4)-O(2)	121.8(3)	C(5)-C(4)-P(3)	131.5(3)
O(2)-C(4)-P(3)	106.8(2)	N(3)-C(6)-N(4)	128.8(3)
N(3)-C(6)-O(2)	119.1(3)	N(4)-C(6)-O(2)	112.1(3)
C(12)-C(7)-C(8)	119.1(3)	C(12)-C(7)-P(1)	120.0(3)
C(8)-C(7)-P(1)	120.9(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.8(4)
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(4)	C(9)-C(10)-C(11)	119.2(4)
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(4)	C(7)-C(12)-C(11)	119.9(4)
C(14)-C(13)-C(18)	119.8(4)	C(14)-C(13)-P(2)	122.7(3)
C(18)-C(13)-P(2)	117.4(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.7(5)
C(16)-C(15)-C(14)	120.6(6)	C(15)-C(16)-C(17)	121.7(5)
C(16)-C(17)-C(18)	119.1(5)	C(13)-C(18)-C(17)	119.2(5)

C(24)-C(19)-C(20)	119.5(3)	C(24)-C(19)-P(2)	118.6(2)
C(20)-C(19)-P(2)	121.6(2)	C(21)-C(20)-C(19)	119.6(3)
C(22)-C(21)-C(20)	120.8(3)	C(21)-C(22)-C(23)	120.1(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120.2(3)	C(23)-C(24)-C(19)	119.8(3)
C(30)-C(25)-C(26)	120.2(3)	C(30)-C(25)-P(2)	121.2(3)
C(26)-C(25)-P(2)	118.7(3)	C(25)-C(26)-C(27)	118.7(4)
C(28)-C(27)-C(26)	120.9(5)	C(27)-C(28)-C(29)	120.5(4)
C(28)-C(29)-C(30)	120.4(4)	C(25)-C(30)-C(29)	119.2(4)
O(3)-C(31)-W(1)	178.3(3)	O(4)-C(32)-W(1)	177.3(3)
O(5)-C(33)-W(1)	179.7(3)	O(7)-C(34)-W(1)	177.0(3)
O(6)-C(35)-W(1)	178.9(3)	C(37)-C(36)-C(41)	120.0
C(37)-C(36)-P(3)	117.7(3)	C(41)-C(36)-P(3)	122.2(4)
C(36)-C(37)-C(38)	120.0	C(37)-C(38)-C(39)	120.0
C(38)-C(39)-C(40)	120.0	C(41)-C(40)-C(39)	120.0
C(40)-C(41)-C(36)	120.0	C(37A)-C(36A)-C(41A)	120.0
C(37A)-C(36A)-P(3)	119.3(3)	C(41A)-C(36A)-P(3)	120.6(3)
C(38A)-C(37A)-C(36A)	120.0	C(37A)-C(38A)-C(39A)	120.0
C(38A)-C(39A)-C(40A)	120.0	C(41A)-C(40A)-C(39A)	120.0
C(40A)-C(41A)-C(36A)	120.0	C(43)-C(42)-C(47)	119.8(4)
C(43)-C(42)-P(4)	123.1(3)	C(47)-C(42)-P(4)	117.0(3)
C(42)-C(43)-C(44)	119.5(4)	C(45)-C(44)-C(43)	119.6(5)
C(46)-C(45)-C(44)	121.3(5)	C(45)-C(46)-C(47)	120.3(5)
C(46)-C(47)-C(42)	119.6(4)	C(49)-C(48)-C(53)	119.3(3)
C(49)-C(48)-P(4)	122.5(3)	C(53)-C(48)-P(4)	117.9(2)
C(50)-C(49)-C(48)	120.1(4)	C(49)-C(50)-C(51)	120.3(4)
C(52)-C(51)-C(50)	120.7(3)	C(51)-C(52)-C(53)	119.8(4)
C(52)-C(53)-C(48)	119.9(3)	C(59)-C(54)-C(55)	119.2(3)
C(59)-C(54)-P(4)	119.7(3)	C(55)-C(54)-P(4)	121.1(3)
C(54)-C(55)-C(56)	120.4(4)	C(57)-C(56)-C(55)	119.5(4)
C(56)-C(57)-C(58)	121.1(4)	C(57)-C(58)-C(59)	118.9(4)
C(54)-C(59)-C(58)	120.8(5)	O(8)-C(60)-W(2)	177.8(3)
O(9)-C(61)-W(2)	176.8(3)	O(10)-C(62)-W(2)	179.2(4)
O(11)-C(63)-W(2)	178.7(3)	O(12)-C(64)-W(2)	178.2(3)
C(68)-O(13)-C(65)	90(1)	O(13)-C(65)-C(66)#2	114(1)

C(67)-C(66)#1-C(65)#2 97.7(8)

C(66)-C(67)#1-C(68)#2 101.3(8)

O(13)-C(68)-C(67)#2 109.8(8)

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z

2: -x, -y, -z

{[2-Bis(trimethylsilyl)methyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonio-imidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol- κ *P*]tricarbonylnickel(0)} (256):

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Strukturkennzeichen	Shell		
Summenformel	C36 H40 Ni N2 O8 P2 Si2		
Molmasse	798.82		
Temperatur	133(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	C2/c		
Zelldimensionen	a = 30.528(4) Å	α= 90°	
	b = 16.595(2) Å	β= 94.663(3)°	
	c = 18.243(2) Å	γ= 90°	
Volumen	9211.3(19) Å³		
Z	10		
Berechnete Dichte	1.440 Mg/m³		
Absorptionskoeffizient	0.517 mm ⁻¹		
F(000)	4160		
Kristallgröße	0.40 x 0.31 x 0.17 mm³		
Gemessener theta-Bereich	1.34 to 28.29°		
Indexgrenzen	-40<=h<=40, -22<=k<=22, -24<=l<=24		
Anzahl der gemessenen Reflexe	84978		
Unabhängige Reflexe	11418 [R(int) = 0.0792]		
Completeness to theta = 28.00°	99.8 %		
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents		
Max. und Min. Transmission	0.9281 and 0.6593		
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F² (Full-matrix)		
Daten / Restraints / Parameter	11418 / 271 / 449		
Übereinstimmungsgüte an F²	1.092		
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0921, wR2 = 0.2707		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.1262, wR2 = 0.3072		
Größtes Maximum und Minimum	4.742 and -0.742 e.Å ⁻³		

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
NI	937.8(2)	6790.8(4)	2853.8(3)	32.7(2)
N(1)	1753.8(12)	5671(2)	2279.2(18)	31.0(7)
N(2)	2409.6(12)	6014(2)	1708.6(18)	30.6(7)
P(1)	1210.8(4)	5880.8(7)	2118.5(5)	30.0(3)
P(2)	2790.5(4)	5687.8(6)	2280.8(5)	28.0(2)
Si(1)	939.2(4)	4313.4(7)	1161.6(6)	32.7(3)
Si(2)	1101.3(4)	4269.5(8)	2914.0(6)	34.4(3)
O(1)	1575.2(16)	7098(3)	4115(2)	64.6(11)
O(2)	783(4)	8269(4)	2004(4)	165(4)
O(3)	182.7(15)	5901(4)	3329(3)	76.8(15)
O(5)	559.9(12)	6771(2)	926.8(19)	45.8(8)
O(6)	1007.7(12)	6753(2)	10.4(17)	42.7(8)
O(7)	1974.1(11)	7324.2(19)	354.8(18)	39.7(7)
O(8)	2058.4(11)	6020.4(18)	73.2(16)	35.3(7)
C(1)	1333.9(19)	6973(3)	3619(3)	46.7(11)
C(2)	845(4)	7693(4)	2337(4)	92(3)
C(3)	462(2)	6276(4)	3144(3)	55.8(14)
C(4)	935.9(14)	4901(3)	2057(2)	30.7(8)
C(5)	566.4(18)	4785(3)	428(3)	44.0(11)
C(6)	700.2(18)	3286(3)	1267(3)	45.9(11)
C(7)	1495.2(16)	4202(3)	826(3)	38.8(10)
C(8)	1575.3(18)	3599(3)	2743(3)	45.5(11)
C(9)	602.9(18)	3699(4)	3140(3)	50.7(13)
C(10)	1272.1(16)	4869(3)	3750(2)	39.4(10)
C(11)	1270.8(14)	6280(2)	1195(2)	30.4(8)
C(12)	1699.3(14)	6300(2)	1108(2)	28.7(8)
C(13)	1975.0(14)	5956(2)	1749(2)	28.5(8)
C(14)	939.0(15)	6624(3)	649(2)	33.6(9)
C(15)	225.3(19)	7122(4)	418(4)	62.7(17)

C(16)	1918.6(14)	6624(2)	476(2)	30.3(8)
C(17)	2332.3(18)	6248(3)	-506(3)	45.6(11)
C(18)	2796.9(15)	4607(3)	2356(2)	31.8(8)
C(19)	2965.0(18)	4212(3)	2997(3)	41.3(11)
C(20)	2977(2)	3380(3)	3015(3)	52.1(13)
C(21)	2829(2)	2938(3)	2403(3)	49.8(12)
C(22)	2662.6(19)	3324(3)	1769(3)	45.3(11)
C(23)	2647.2(16)	4163(3)	1744(3)	37.3(9)
C(24)	2811.9(15)	6077(2)	3207(2)	32.1(9)
C(25)	2490.8(17)	5849(3)	3660(2)	39.8(10)
C(26)	2503.8(19)	6137(4)	4379(3)	49.9(12)
C(27)	2836(2)	6651(3)	4639(3)	52.9(13)
C(28)	3151(2)	6896(3)	4181(3)	53.3(13)
C(29)	3143.8(18)	6610(3)	3472(3)	43.4(11)
C(30)	3292.0(15)	5987(3)	1911(2)	35.6(9)
C(31)	3691.1(18)	5691(4)	2206(3)	55.5(14)
C(32)	4076.9(19)	5954(4)	1944(4)	63.4(16)
C(33)	4062(2)	6515(4)	1381(4)	61.1(15)
C(34)	3671(2)	6801(4)	1080(4)	57.1(14)
C(35)	3278.7(17)	6535(3)	1336(3)	40.6(10)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

NI-C(2)	1.780(7)	O(6)-C(14)	1.220(5)
NI-C(3)	1.801(7)	O(7)-C(16)	1.198(5)
NI-C(1)	1.797(6)	O(8)-C(16)	1.333(5)
NI-P(1)	2.2262(12)	O(8)-C(17)	1.449(5)
N(1)-C(13)	1.312(5)	C(11)-C(12)	1.331(6)
N(1)-P(1)	1.696(4)	C(11)-C(14)	1.476(6)
N(2)-C(13)	1.338(6)	C(12)-C(16)	1.480(6)
N(2)-P(2)	1.593(4)	C(12)-C(13)	1.497(5)
P(1)-C(11)	1.834(4)	C(18)-C(23)	1.384(6)
P(1)-C(4)	1.829(4)	C(18)-C(19)	1.402(6)
P(2)-C(18)	1.798(4)	C(19)-C(20)	1.382(7)
P(2)-C(30)	1.792(5)	C(20)-C(21)	1.381(8)
P(2)-C(24)	1.806(4)	C(21)-C(22)	1.383(8)
Si(1)-C(7)	1.860(5)	C(22)-C(23)	1.393(6)
Si(1)-C(6)	1.871(5)	C(24)-C(25)	1.384(7)
Si(1)-C(5)	1.858(5)	C(24)-C(29)	1.402(6)
Si(1)-C(4)	1.902(4)	C(25)-C(26)	1.394(6)
Si(2)-C(10)	1.860(5)	C(26)-C(27)	1.381(8)
Si(2)-C(9)	1.867(5)	C(27)-C(28)	1.385(9)
Si(2)-C(8)	1.872(5)	C(28)-C(29)	1.376(7)
Si(2)-C(4)	1.916(4)	C(30)-C(31)	1.382(7)
O(1)-C(1)	1.138(7)	C(30)-C(35)	1.387(6)
O(2)-C(2)	1.140(9)	C(31)-C(32)	1.378(8)
O(3)-C(3)	1.129(8)	C(32)-C(33)	1.385(9)
O(5)-C(14)	1.323(6)	C(33)-C(34)	1.359(9)
O(5)-C(15)	1.446(6)	C(34)-C(35)	1.390(8)

C(2)-NI-C(3)	117.2(4)	O(1)-C(1)-NI	178.0(5)
C(2)-NI-C(1)	109.8(4)	O(2)-C(2)-NI	179.6(12)
C(3)-NI-C(1)	111.1(2)	O(3)-C(3)-NI	174.8(6)
C(2)-NI-P(1)	107.6(2)	P(1)-C(4)-Si(1)	118.3(2)
C(3)-NI-P(1)	101.85(19)	P(1)-C(4)-Si(2)	110.3(2)
C(1)-NI-P(1)	108.73(17)	Si(1)-C(4)-Si(2)	113.6(2)
C(13)-N(1)-P(1)	110.7(3)	C(12)-C(11)-C(14)	122.5(4)
C(13)-N(2)-P(2)	127.9(3)	C(12)-C(11)-P(1)	106.9(3)
N(1)-P(1)-C(11)	93.65(18)	C(14)-C(11)-P(1)	130.2(3)
N(1)-P(1)-C(4)	105.40(19)	C(11)-C(12)-C(16)	127.8(4)
C(11)-P(1)-C(4)	110.11(18)	C(11)-C(12)-C(13)	113.2(4)
N(1)-P(1)-NI	116.33(13)	C(16)-C(12)-C(13)	119.0(4)
C(11)-P(1)-NI	112.28(14)	N(1)-C(13)-N(2)	129.7(4)
C(4)-P(1)-NI	116.61(15)	N(1)-C(13)-C(12)	115.0(4)
N(2)-P(2)-C(18)	113.0(2)	N(2)-C(13)-C(12)	115.3(3)
N(2)-P(2)-C(30)	105.1(2)	O(6)-C(14)-O(5)	123.8(4)
C(18)-P(2)-C(30)	107.5(2)	O(6)-C(14)-C(11)	123.4(4)
N(2)-P(2)-C(24)	117.5(2)	O(5)-C(14)-C(11)	112.8(4)
C(18)-P(2)-C(24)	106.57(19)	O(7)-C(16)-O(8)	124.8(4)
C(30)-P(2)-C(24)	106.6(2)	O(7)-C(16)-C(12)	125.1(4)
C(7)-Si(1)-C(6)	108.5(2)	O(8)-C(16)-C(12)	110.1(3)
C(7)-Si(1)-C(5)	109.1(2)	C(23)-C(18)-C(19)	119.9(4)
C(6)-Si(1)-C(5)	103.7(2)	C(23)-C(18)-P(2)	118.0(3)
C(7)-Si(1)-C(4)	113.7(2)	C(19)-C(18)-P(2)	122.1(3)
C(6)-Si(1)-C(4)	110.5(2)	C(20)-C(19)-C(18)	119.7(5)
C(5)-Si(1)-C(4)	110.9(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.3(5)
C(10)-Si(2)-C(9)	105.6(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.3(5)
C(10)-Si(2)-C(8)	106.6(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.0(5)
C(9)-Si(2)-C(8)	113.0(3)	C(18)-C(23)-C(22)	119.9(4)
C(10)-Si(2)-C(4)	114.5(2)	C(25)-C(24)-C(29)	119.6(4)
C(9)-Si(2)-C(4)	107.0(2)	C(25)-C(24)-P(2)	119.2(3)
C(8)-Si(2)-C(4)	110.2(2)	C(29)-C(24)-P(2)	121.2(4)
C(14)-O(5)-C(15)	115.0(4)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(5)
C(16)-O(8)-C(17)	115.9(3)	C(27)-C(26)-C(25)	119.9(5)

C(28)-C(27)-C(26)	120.0(5)	C(32)-C(31)-C(30)	120.3(5)
C(29)-C(28)-C(27)	120.5(5)	C(33)-C(32)-C(31)	119.6(6)
C(28)-C(29)-C(24)	119.8(5)	C(34)-C(33)-C(32)	120.6(5)
C(31)-C(30)-C(35)	119.9(5)	C(33)-C(34)-C(35)	120.4(5)
C(31)-C(30)-P(2)	120.6(4)	C(34)-C(35)-C(30)	119.3(5)
C(35)-C(30)-P(2)	119.5(4)		

2-Bis(trimethylsilyl)methyl)-3,4-bis-(methoxycarbonyl)-5-(*N*-triphenylphosphonioimidoyl)-2*H*-1,2-azaphosphol-*P*-sulfid (263):

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung.

Strukturkennzeichen	Flunder		
Summenformel	C32 H40 N2 O4 P2 S Si2		
Molmasse	666.84		
Temperatur	133(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	P2(1)/c		
Zelldimensionen	a = 8.8659(6) Å	α= 90°	
	b = 17.7736(14) Å	β= 95.593(3)°	
	c = 22.1093(18) Å	γ= 90°	
Volumen	3467.4(5) Å³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.277 Mg/m³		
Absorptionskoeffizient	0.292 mm⁻¹		
F(000)	1408		
Kristallgröße	0.41 x 0.41 x 0.16 mm³		
Gemessener theta-Bereich	1.47 to 20.82°		
Indexgrenzen	-8<=h<=8, -17<=k<=17, -22<=l<=22		
Anzahl der gemessenen Reflexe	27044		
Unabhängige Reflexe	3626 [R(int) = 0.0259]		
Completeness to theta = 20.82°	100.0 %		
Absorptionskorrektur	None		
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F² (Full-matrix)		
Daten / Restraints / Parameter	3626 / 0 / 396		
Übereinstimmungsgüte an F²	1.063		
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0677		
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0695		
Größtes Maximum und Minimum	0.278 and -0.227 e.Å⁻³		

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S	4272.3(7)	880.1(3)	3378.1(3)	27.8(2)
P(1)	2679.1(7)	117.7(3)	3307.8(3)	20.3(2)
P(2)	1548.5(7)	-657.8(3)	1285.0(3)	20.0(2)
Si(1)	-537.6(7)	-413.0(4)	3629.6(3)	25.7(2)
Si(2)	514.0(7)	1331.9(4)	3700.6(3)	26.3(2)
N(1)	2015(2)	-82.5(10)	2590.6(8)	22.1(5)
N(2)	2450(2)	-1045.1(10)	1872.7(8)	22.6(5)
O(1)	5046.8(19)	-1658.3(9)	4088.0(7)	31.4(4)
O(2)	3895.2(17)	-688.5(9)	4502.6(7)	26.6(4)
O(3)	5311(2)	-2011.4(9)	2620.6(8)	38.7(5)
O(4)	3139.1(17)	-2471.7(9)	2916.2(7)	29.9(4)
C(1)	1105(2)	288.8(13)	3742.8(10)	21.3(5)
C(2)	-1437(3)	-452.5(16)	4358.1(12)	38.4(7)
C(3)	-1912(3)	-141.5(15)	2980.1(11)	35.1(7)
C(4)	35(3)	-1409.4(14)	3497.3(13)	40.2(7)
C(5)	-1370(3)	1469.5(15)	3999.3(13)	38.8(7)
C(6)	409(3)	1665.5(14)	2897.7(11)	34.1(6)
C(7)	1825(3)	1930.8(14)	4210.5(12)	33.6(6)
C(8)	3515(2)	-811.1(12)	3457.5(10)	20.0(6)
C(9)	3434(2)	-1171.4(13)	2929.7(10)	20.2(6)
C(10)	2565(2)	-728.9(13)	2424.5(10)	21.3(6)
C(11)	4254(3)	-1107.1(14)	4036.8(10)	21.6(6)
C(12)	4582(3)	-909.5(14)	5099.7(10)	29.1(6)
C(13)	4099(3)	-1923.2(13)	2803.7(10)	23.9(6)
C(14)	3630(3)	-3224.5(14)	2778.6(14)	43.8(7)
C(15)	1836(2)	-1294.7(12)	674.5(10)	20.3(6)
C(16)	3239(3)	-1652.7(13)	674.7(11)	24.1(6)
C(17)	3556(3)	-2076.6(13)	181.3(11)	29.0(6)
C(18)	2485(3)	-2161.8(14)	-308.9(11)	32.3(6)

C(19)	1077(3)	-1839.2(14)	-301.6(11)	32.2(6)
C(20)	752(3)	-1397.5(13)	186.4(10)	26.5(6)
C(21)	2231(2)	248.2(13)	1053.6(10)	21.0(6)
C(22)	2848(3)	326.5(13)	501.0(10)	25.2(6)
C(23)	3357(3)	1023.1(14)	325.3(11)	31.0(6)
C(24)	3280(3)	1640.8(14)	697.1(11)	30.6(6)
C(25)	2684(3)	1568.4(14)	1250.1(11)	29.4(6)
C(26)	2158(3)	879.1(13)	1429.2(11)	26.1(6)
C(27)	-464(3)	-577.4(13)	1335.0(10)	21.4(6)
C(28)	-1293(3)	52.2(14)	1135.9(10)	27.2(6)
C(29)	-2839(3)	80.3(15)	1187.5(11)	34.2(7)
C(30)	-3544(3)	-513.7(17)	1437.0(12)	37.6(7)
C(31)	-2741(3)	-1150.4(16)	1626.6(11)	36.8(7)
C(32)	-1194(3)	-1180.5(14)	1578.6(11)	29.5(6)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

S-P(1)	1.9526(8)	O(4)-C(14)	1.448(3)
P(1)-N(1)	1.6750(19)	C(8)-C(9)	1.327(3)
P(1)-C(1)	1.797(2)	C(8)-C(11)	1.478(3)
P(1)-C(8)	1.826(2)	C(9)-C(13)	1.498(3)
P(2)-N(2)	1.6121(19)	C(9)-C(10)	1.514(3)
P(2)-C(15)	1.799(2)	C(15)-C(20)	1.386(3)
P(2)-C(27)	1.804(2)	C(15)-C(16)	1.397(3)
P(2)-C(21)	1.812(2)	C(16)-C(17)	1.377(3)
Si(1)-C(3)	1.854(3)	C(17)-C(18)	1.378(3)
Si(1)-C(2)	1.867(3)	C(18)-C(19)	1.375(4)
Si(1)-C(4)	1.873(3)	C(19)-C(20)	1.387(3)
Si(1)-C(1)	1.915(2)	C(21)-C(22)	1.393(3)
Si(2)-C(6)	1.865(3)	C(21)-C(26)	1.401(3)
Si(2)-C(7)	1.871(3)	C(22)-C(23)	1.386(3)
Si(2)-C(5)	1.871(3)	C(23)-C(24)	1.377(3)
Si(2)-C(1)	1.926(2)	C(24)-C(25)	1.384(3)
N(1)-C(10)	1.314(3)	C(25)-C(26)	1.383(3)
N(2)-C(10)	1.338(3)	C(27)-C(28)	1.387(3)
O(1)-C(11)	1.205(3)	C(27)-C(32)	1.388(3)
O(2)-C(11)	1.334(3)	C(28)-C(29)	1.388(3)
O(2)-C(12)	1.453(3)	C(29)-C(30)	1.370(4)
O(3)-C(13)	1.195(3)	C(30)-C(31)	1.380(4)
O(4)-C(13)	1.333(3)	C(31)-C(32)	1.387(4)
N(1)-P(1)-C(1)	108.83(10)	N(2)-P(2)-C(27)	113.60(10)
N(1)-P(1)-C(8)	94.51(10)	C(15)-P(2)-C(27)	108.02(10)
C(1)-P(1)-C(8)	112.26(10)	N(2)-P(2)-C(21)	117.01(10)
N(1)-P(1)-S	114.07(7)	C(15)-P(2)-C(21)	105.76(10)
C(1)-P(1)-S	115.70(8)	C(27)-P(2)-C(21)	107.86(10)
C(8)-P(1)-S	109.58(8)	C(3)-Si(1)-C(2)	111.98(12)
N(2)-P(2)-C(15)	103.92(10)	C(3)-Si(1)-C(4)	107.02(12)

C(2)-Si(1)-C(4)	104.13(12)	C(16)-C(15)-P(2)	118.54(17)
C(3)-Si(1)-C(1)	111.43(11)	C(17)-C(16)-C(15)	120.0(2)
C(2)-Si(1)-C(1)	107.15(11)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(2)
C(4)-Si(1)-C(1)	114.98(11)	C(19)-C(18)-C(17)	120.1(2)
C(6)-Si(2)-C(7)	111.29(12)	C(18)-C(19)-C(20)	120.2(2)
C(6)-Si(2)-C(5)	109.31(12)	C(15)-C(20)-C(19)	120.0(2)
C(7)-Si(2)-C(5)	103.68(12)	C(22)-C(21)-C(26)	119.0(2)
C(6)-Si(2)-C(1)	109.89(11)	C(22)-C(21)-P(2)	120.46(17)
C(7)-Si(2)-C(1)	111.63(11)	C(26)-C(21)-P(2)	120.53(17)
C(5)-Si(2)-C(1)	110.89(11)	C(23)-C(22)-C(21)	120.1(2)
C(10)-N(1)-P(1)	110.14(15)	C(24)-C(23)-C(22)	120.6(2)
C(10)-N(2)-P(2)	122.89(16)	C(23)-C(24)-C(25)	119.9(2)
C(11)-O(2)-C(12)	116.12(18)	C(26)-C(25)-C(24)	120.2(2)
C(13)-O(4)-C(14)	115.22(19)	C(25)-C(26)-C(21)	120.2(2)
P(1)-C(1)-Si(1)	116.12(12)	C(28)-C(27)-C(32)	119.6(2)
P(1)-C(1)-Si(2)	111.03(12)	C(28)-C(27)-P(2)	122.76(18)
Si(1)-C(1)-Si(2)	114.90(11)	C(32)-C(27)-P(2)	117.66(18)
C(9)-C(8)-C(11)	124.9(2)	C(27)-C(28)-C(29)	120.0(2)
C(9)-C(8)-P(1)	106.90(16)	C(30)-C(29)-C(28)	119.9(2)
C(11)-C(8)-P(1)	128.07(17)	C(29)-C(30)-C(31)	120.8(2)
C(8)-C(9)-C(13)	127.3(2)	C(30)-C(31)-C(32)	119.5(2)
C(8)-C(9)-C(10)	112.2(2)	C(31)-C(32)-C(27)	120.1(2)
C(13)-C(9)-C(10)	120.5(2)		
N(1)-C(10)-N(2)	128.7(2)		
N(1)-C(10)-C(9)	115.1(2)		
N(2)-C(10)-C(9)	116.3(2)		
O(1)-C(11)-O(2)	124.2(2)		
O(1)-C(11)-C(8)	125.2(2)		
O(2)-C(11)-C(8)	110.6(2)		
O(3)-C(13)-O(4)	125.4(2)		
O(3)-C(13)-C(9)	124.3(2)		
O(4)-C(13)-C(9)	110.4(2)		
C(20)-C(15)-C(16)	119.4(2)		
C(20)-C(15)-P(2)	121.93(17)		

-0.37 (0.33) P2 - N2 - C10 - N1

Specified hydrogen bonds (with esds except fixed and riding H)

D-H	H...A	D...A	$\angle(\text{DHA})$	
0.95	2.55	3.381(3)	146.2	C24-H24...O1_\$1
0.98	2.67	3.230(3)	116.8	C12-H12B...O2_\$2

\$1 1-x, 0.5+y, 0.5-z

\$2 1-x, -y, 1-z